



# Stabilité de phases carbonatées en conditions mantelliques : implications pour le cycle géodynamique du carbone

Eglantine Boulard

## ► To cite this version:

Eglantine Boulard. Stabilité de phases carbonatées en conditions mantelliques : implications pour le cycle géodynamique du carbone. Géophysique [physics.geo-ph]. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2011. Français. NNT : . tel-00669781

**HAL Id: tel-00669781**

**<https://theses.hal.science/tel-00669781>**

Submitted on 13 Feb 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT DE MINÉRALOGIE ET DE PHYSIQUE DES MILIEUX CONDENSÉS

Thèse de doctorat

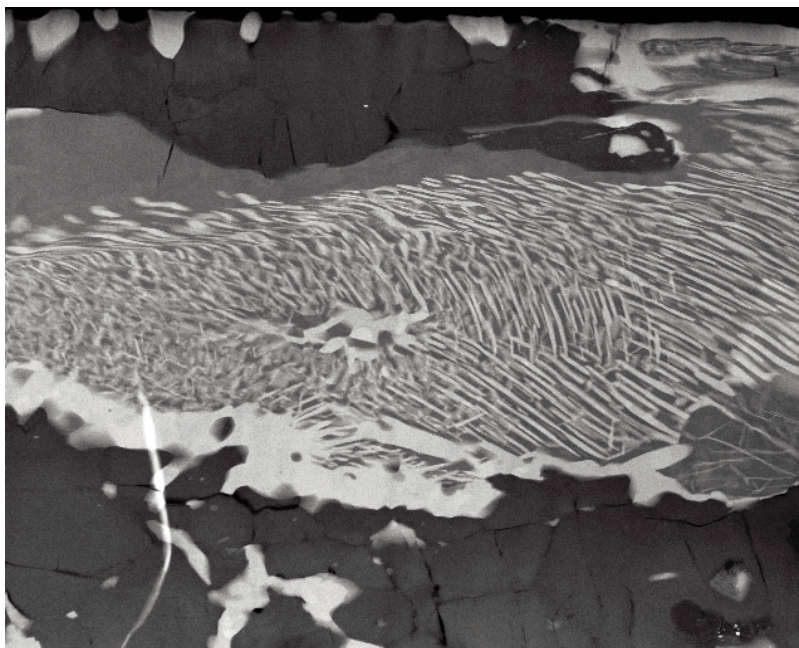
Présentée par  
Églantine Boulard

Pour l'obtention du titre de docteur de l'Institut de Physique du Globe de Paris  
(Spécialité : Géophysique)

---

## Stabilité de phases carbonatées en conditions mantelliques : implications pour le cycle géodynamique du carbone

---




---

Devant le jury composé de

Stefano Poli  
Falko Langenhorst  
Claude Jaupart  
Wendy Mao  
Guillaume Fiquet  
François Guyot

Prof. Université de Milan  
Prof. BGI Bayreuth  
Prof. Université Paris-Diderot  
Ass. Prof. Université de Stanford  
D.R. CNRS  
Prof. Université Paris-Diderot

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



## RÉSUMÉ

Le carbone est recyclé dans le manteau terrestre majoritairement sous forme de carbonates. La stabilité des carbonates lors de la subduction dans le manteau profond joue donc un rôle majeur sur le cycle géodynamique du carbone.

Ce travail de thèse apporte de nouvelles contraintes expérimentales sur la stabilité des carbonates pour des conditions de pression et température pertinentes pour le manteau inférieur terrestre. Pour ce faire, les échantillons ont été synthétisés à haute-pression et haute-température en cellule à enclumes en diamants et analysés de manière *in situ* par diffraction de rayons X. Une fois ramenés à pression et température ambiante, les échantillons ont été préparés par faisceau d'ions focalisés (focused ion beam-FIB) afin d'être analysés *ex situ* par microscopie électronique à transmission et microscopie de rayons X en transmission.

Cette étude a permis de montrer la grande stabilité des phases carbonatées par rapport à la décarbonatation et de mettre en évidence deux nouvelles phases de haute-pression des carbonates : (1) une phase obtenue dans le cas d'une composition de départ  $\text{FeCO}_3$  dès 40 GPa-1500 K (équivalent à ~1000 km de profondeur). (2) une deuxième phase décrite dans une solution solide  $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$  pour des conditions supérieures à 80 GPa-2000 K en accord avec certaines prédictions théoriques. Dans ces deux nouvelles phases de haute-pression, les études *ex situ* montrent la présence de carbone sous la forme de groupements tétraédriques  $\text{CO}_4$  et le fer sous la forme oxydée  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . La présence de fer dans la composition des carbonates induit, en effet, des réactions d'oxydoréduction dans lesquelles le fer est oxydé et le carbone partiellement réduit. Il en résulte alors un assemblage à haute-pression de magnétite, diamant et de carbonate ou leurs polymorphes de haute-pression. Nos résultats montrent donc la possibilité pour le carbone d'être recyclé jusqu'à la base du manteau et prouvent que la coexistence de carbone oxydé et carbone réduit dans les conditions du manteau inférieur est possible. Ce résultat est essentiel pour de futures modélisations de l'état d'oxydoréduction et de la fusion du manteau profond.



## ABSTRACT

Carbon is recycled into the deep Earth mainly as carbonates, therefore stability of carbonates during the subduction in the deep mantle plays a key role in the geodynamic carbon cycle.

The goal of this thesis is to provide new experimental information concerning constraints on the stability of carbonates at pressure and temperature conditions relevant to the Earth's lower mantle. In this experimental study, samples were synthesized at high-pressure and high-temperature in diamond anvil cells and analysed *in situ* by X-ray diffraction. Once quenched to room pressure (P) and temperature (T), samples were prepared using the focused ion beam (FIB) method for *ex situ* analyses: transmission electron microscopy and transmission X-ray microscopy.

This study shows a high stability of carbonates versus decarbonation and provides evidence of two new high-pressure polymorphs of carbonates: (1) a new high-pressure phase described in the case of a  $\text{FeCO}_3$  starting material. This phase is observed for pressure and temperature above 40 GPa-1500K (corresponding to depth within the Earth of about 1000 km). (2) A second phase described in the case of  $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$  solid solutions for P-T conditions above 80 GPa-2000 K, in agreement with previous theoretical studies. *Ex situ* analyses show that carbon in these two new high-pressure phases is present as  $\text{CO}_4$  tetrahedral groups and iron in its oxidized form  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . The presence of  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  in starting materials induces redox reactions from which  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  is oxidized and a part of the carbon is reduced. This leads to an assemblage of magnetite, diamonds, and carbonates or their  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  - bearing high-pressure polymorphs. Our results show the possibility for carbon to be recycled in the lowermost mantle and provide evidence of a possible coexistence of reduced and oxidized carbon at lower mantle conditions. This latter result might be important for better modelling redox state and melting in the Earth's lowermost mantle.

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier les deux personnes qui m'ont encadrée pendant ces trois années de thèse : Guillaume Fiquet et François Guyot. Durant toutes ces années, tout deux ont pris le temps de partager leurs connaissances et compétences, m'ont transmis leur goût pour la recherche et ont toujours suivi mes avancements avec intérêts et j'ai envie de dire avec patience surtout.



Les professeurs Falko Langenhorst et Stefano Poli qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, je les en remercie. De même, Wendy Mao et Claude Jaupart qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer au jury.

Je tiens aussi à remercier Karim Benzerara ainsi qu'Alexandre Gloter pour leur aide concernant les analyses STXM et EELS de mes échantillons et d'avoir pris le temps de discuter avec moi des résultats. Trois personnes particulières : Nicolas Menguy pour avoir pris le temps de travailler sur mes premiers échantillons au microscope ainsi qu'Anne-Line Auzende qui m'a sauvé le moral en début d'été par son optimisme et qui a aussi accepté de travailler les weekends sur mes échantillons au MET (heureusement que les weekends se finissent par le FIEALD d'ailleurs). Alexandre Corgne qui m'a beaucoup aidé pour mon premier article et ce jusqu'à la dernière minute ! Je tiens à remercier Jean-Michel pour m'avoir appris à utiliser les MET et Eric qui a toujours répondu présent lors de mes appels « au-secours ». Toute l'équipe MIT bien entendu, compagnons de manipes synchrotron. Mohamed et Jean-Philippe pour leur aide sur ID 27. L'ensemble du personnel du laboratoire. Si je me lance dans une liste de noms je sens que je vais remplir les prochaines 150 pages...

Mes co-bureaux : un immense merci à Hélène Bureau pour tous ses conseils durant notre cohabitation à Boucicaut. Mais aussi pour avoir apporté un côté humain au travail, chose que j'ai vraiment beaucoup apprécié. James Badro qui m'a laissé m'installer dans son bureau, et surtout m'a fait découvrir San-Francisco et me tient toujours au courant des derniers postdocs sur le marché. Et bien sûr, Guillaume Morard, drômois donc forcément sympa, qui m'a supportée (ou que j'ai supporté) pendant ces dernier mois de thèse ! Autre co-bureau, mais de DEA, Franck, mon compagnon de galère qui m'a été d'un immense soutien moral ces 4 dernières années.)

Maintenant d'un point de vue plus personnel, et la liste va être longue ! Je tiens à remercier la Bicheteam, j'ai absolument adoré ces 3 années passées avec vous à découvrir les secrets de Paris. Je n'oublie pas les géologues de Grenoble. The lovely Pauline: your presence in Paris during the end of my PhD has been really helpful and joyful; and a special thought to Paul. Enfin, le binôme/trinôme ou binômet, Cédric, qui a toujours été à mon écoute pendant toutes ces 10 dernières années.

My dearest Dinah Bowie, thank you for giving me the "key" to my life (these are your words). As you see, I have just followed it! Stay connected! :-D Deux amis formidables, Muriel, et mon binôme Romain. Au moindre coup de blues, un coup de fil ou quelques heures en face-à-face suffit pour me redonner le sourire. Gabrielle, débordante d'optimisme et de joie. Cécile, je pense qu'en terme de soutien ce doit être la numéro 1, elle excelle juste dans tout les domaines.

Puis la famille, Crapette, Alice, Marie. La famille Boulard, ils sont nombreux et sont tous plus formidables les uns des autres. Une pensée toute particulière à Laurence pour m'avoir accueillie sur Paris et ne jamais hésiter à venir à ma rescousse en pleine nuit et Agnès pour avoir toujours pris le temps de discuter avec moi, de m'accompagner lors de mes weekends amiénois et surtout d'avoir accepté de relire toute la thèse (la pauvre). My two beautiful kiwi sisters. Francesca, that I had the chance to visit or to welcome a few times and Breanna who finally visited me this year after 8 long years, I loved our time together, especially while writing my PhD: it was very good to have a smiling one at home! Love you two :-D Mon frère et ma soeur et la famille qui va avec : Quentin, Emilie, Vérane, Vincent, Lilie(bellule) et la citrouille Manon. Après une dizaine d'année mitigées, je suis ravie de vous retrouver aujourd'hui dans mon entourage et d'avoir votre soutien. Last, but not least my four parents! My two wonderful kiwi parents: Celia and Lindsay. It was nice to be able to chat with Celia nearly every day during my PhD writing, and feel stronger at the end of every conversation. As I said, I will sure come for the end of your PhD and take care of you :-D We can all three do it! Mes parents français, deux merveilles qui m'ont probablement appris la chose la plus importante pour faire une thèse : on se relève de toutes les situations et on va de l'avant, autant dire qu'une expérience foireuse avec des échantillons qui chauffent pas, ça ne me stress pas plus que ça.

Avec une pensée toute particulière pour mon infographiste personnelle (MERCI l'artiste) et Vincent L. pour le petit voyage de Bao au centre de la Terre ...



# TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : LE CYCLE PROFOND DU CARBONE	3
I Réservoirs et flux du cycle profond du carbone actuel	5
I.1) Les différents réservoirs	6
I.1.a) Concentration totale en carbone	6
I.1.b) Concentration en carbone à la surface	7
I.1.c) Concentration en carbone dans le manteau	8
I.1.d) Concentration en carbone dans le noyau	9
I.2) Les flux modernes	9
I.2.a) Emissions de carbone mantellique	10
I.2.b) Recyclage du carbone depuis la surface vers le manteau	11
I.2.c) Equilibre du cycle (surface-croûte-manteau)	11
I.3) Cycle isotopique du carbone	12
II Pétrologie du cycle profond du carbone	13
II.1) Formation des carbonates à la surface	13
II.2) Pétrologie des flux entrant dans le manteau	17
II.2.a) Profondeur de la subduction	17
II.2.b) Stabilité des carbonates subduits au sein du manteau supérieur	19
II.2.c) Stabilité des carbonates subduits au sein du manteau inférieur	20
II.3) Phases riches en carbone présentes dans le manteau	21
II.3.a) Les carbonates	22
II.3.b) Les fluides carbonatés	23
II.3.c) Les diamants	23
II.3.d) Les alliages	25
II.4) Remontée du carbone vers la surface	26
III Evolution du cycle du carbone	28
IV Les questions en suspens :	32
CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET ANALYTHIQUES	35
I Méthode expérimentale	38
I.1) Cellule à enclumes de diamants	38
I.2) La mesure de la pression	40
I.3) Chauffage laser	41
I.4) La mesure de la température	42
II Analyses <i>in situ</i>	43
II.1) Diffraction en dispersion d'angle de rayons X	43
II.2) Le traitement des données de DRX	46

II.3)	L'équation d'état de Birch-Murnaghan.	46
II.4)	Spectroscopie Raman	48
III	Analyses <i>ex situ</i>	49
III.1	Préparation des échantillons par focused ion beam (FIB	49
III.2	Principes de la microscopie électronique à transmission (MET) et interaction électrons-matière	51
III.3	Diffraction électronique	53
III.4)	Spectroscopie X en dispersion d'énergie: XEDS)	56
III.5)	Spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons (Electron energy loss spectroscopy : EELS)	56
III.5a)	Spectre EELS	56
III.5.b)	Détermination de la stœchiométrie par analyse EELS	58
III.6)	Scanning transmission X-ray microscopy (STXM)	59
CHAPITRE 3 : CHOIX ET CARACTERISATION DES PRODUITS DE DEPART		61
I	Produits de départ et synthèse des connaissances	64
I.1)	Carbonates	64
I.1 a)	Diagramme de phases de la magnésite	64
I.1 b)	Diagramme de phases de la sidérite	66
I.2)	Périclase (MgO) Ferropériclase (Fe,Mg)O, Wüstite(FeO)	67
I.3)	Hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	70
I.4)	Goethite ( $\alpha$ -FeO(OH))	71
I.5)	Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	73
II	Expériences effectuées	77
III	:Caractérisation des carbonates par la spectroscopie Raman	78
Article «Extracting Fe-Mg carbonates chemical compositions and crystals structure informations from Raman spectral peak positions.»		
CHAPITRE 4 :RESULTATS		93
I	Objectif et résumé de l'étude	95
II	Article : «A new host for carbon in the deep Earth»	97
III	Article «Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle.» :	115
III.1)	Données complémentaires	142
III.1.a)	Expériences «FeO + CO <sub>2</sub>	142
III.1 b)	Expériences «(Mg <sub>0,6</sub> , Fe <sub>0,4</sub> )O +CO <sub>2</sub> »	143
III.1 c)	Expériences «Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> »	145
III.1d)	Expériences «FeO(OH) + CO <sub>2</sub>	146
CHAPITRE 5 CONCLUSIONS		149
ANNEXES		157
REFERENCES		185

# INTRODUCTION

Le carbone joue un rôle important sur l'équilibre du climat et de la vie sur la planète. En effet il est le composant de deux des principaux gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) et fait donc l'objet de nombreuses études concernant l'évolution climatique de la planète. Jusqu'à présent, les études du cycle du carbone se sont attachées principalement à l'étude de phénomènes externes impliquant l'atmosphère, l'océan, la biosphère et la lithosphère, en les considérant comme un système « fermé ». Pourtant, les données récentes montrent que, sur des temps géologiques (de l'ordre du million d'années), la concentration en carbone dans ces réservoirs externes est intimement liée à des processus géologiques qui se font à plus grande échelle : on parle de cycle géodynamique du carbone qui implique des interactions entre des réservoirs allant de la surface de la Terre jusqu'au manteau (e.g. Javoy et al. 1982, Sleep et Zahnle 2001). Le carbone est émis principalement sous la forme de gaz via le volcanisme, puis est recyclé dans le manteau terrestre via la subduction de plaques lithosphériques. Cependant, nos connaissances actuelles sur le cycle géodynamique du carbone restent relativement restreintes ; de nombreuses incertitudes demeurent quant à la dimension des réservoirs profonds ainsi que sur la nature des phases porteuses de carbone dans ces réservoirs. C'est sur ce dernier point que s'inscrit le travail de thèse présenté dans ce manuscrit.

Le carbone est recyclé dans le manteau principalement sous la forme de carbonates (Alt et Teagle 2003) ; c'est pourquoi l'étude du cycle géodynamique du carbone porte principalement sur le devenir des carbonates aux conditions de pression (P) et température (T) mais aussi aux conditions d'oxydoréduction du manteau (e.g. Isshiki et al. 2004, Oganov et al. 2008, Dasgupta et Hirschmann 2010). Du fait de la rareté des échantillons naturels provenant du manteau, ces études sont principalement expérimentales et théoriques. Les résultats montrent la possibilité d'avoir un recyclage profond du carbone au-delà de la zone de transition ( $> 660$  km de profondeur). En effet, une partie des carbonates semble rester stable par rapport à la décarbonatation et la fusion le long du chemin de subduction au travers du manteau supérieur (e.g. Molina et Poli 2000, Poli et Schmidt 2002, Yaxley et Brey 2004); c'est le cas par exemple lors de subduction dites « froides » (subduction généralement rapide où la plaque subductée reste froide). Les carbonates peuvent ainsi être recyclés dans le manteau inférieur. Peu de données existent quant à leur stabilité dans cette partie profonde du globe (au delà de 660 km de profondeur correspondant à des pressions supérieures à 25 GPa). Quelques diamants du manteau inférieur suggèrent fortement la présence de carbonates dans le manteau inférieur (Stachel et al. 2000, Brenker et al 2007). L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter de nouvelles données quant au mode de stockage du carbone dans les conditions du manteau inférieur.



La première partie du manuscrit esquisse un tableau de nos connaissances actuelles sur le cycle géodynamique du carbone. Après avoir présenté les différents réservoirs et les flux de carbone associés, je détaillerai nos connaissances sur les différentes étapes du cycle ainsi que son évolution au cours de l'histoire de la Terre.

Afin d'étudier le devenir des carbonates pour des conditions P-T du manteau inférieur, nous avons choisi une approche expérimentale en utilisant des cellules à enclumes en diamants. Ce type de cellule permet de synthétiser mais aussi d'analyser les échantillons dans les conditions du manteau inférieur (à haute pression et haute température). Ces analyses, dites *in situ*, comprennent notamment des spectres de diffraction de rayons X acquis en rayonnement synchrotron et des données de spectroscopie Raman. Après expériences, les échantillons récupérés ont été préparés par la méthode de « focused ion beam » (FIB), puis analysés *ex situ* par microscopie électronique en transmission et par « Scanning transmission X-ray microscopy » (STXM) nécessitant un rayonnement synchrotron. L'ensemble de ces méthodes expérimentales et analytiques sera présenté dans le deuxième chapitre.

Dans la troisième partie du manuscrit je présenterai les matériaux de départ ainsi qu'un bref rappel des connaissances actuelles sur ces différents matériaux pour les conditions de pression et température abordées. Je montrerai les caractérisations des produits de départ par diffraction de rayons X, spectroscopie Raman et microsonde électronique. Ces analyses préliminaires nous ont permis de proposer une calibration pour la détermination de la composition chimique des carbonates sur la solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ , et des paramètres de mailles par la spectroscopie Raman. Ce dernier travail est présenté sous forme d'une publication en préparation intitulée « Extracting Fe-Mg carbonates chemical compositions and crystal structure informations from Raman spectral peak positions ».

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse à haute pression et haute température. L'observation d'un nouveau polymorphe de haute-pression des carbonates dans des solutions solides  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  à des pressions supérieures à 80 GPa fait l'objet d'un article spécifique intitulé « New host for carbon in the deep Earth » accepté pour publication dans le journal PNAS. Un deuxième article intitulé « Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle », en préparation, présente l'ensemble des résultats expérimentaux, sur des solutions solides  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  étudiées dans une gamme de pression (de 40 à 105 GPa) et de compositions étendues (incluant le pôle pur  $\text{FeCO}_3$ ). La nouvelle phase décrite dans le premier article est de nouveau mentionnée et une deuxième phase de haute-pression observée cette fois-ci pour des compositions initiales de  $\text{FeCO}_3$  est découverte à partir de 40 GPa. Ces deux nouvelles phases reposent sur des unités structurales de tétraèdres  $(\text{CO}_4)^{4-}$  et constituent la première observation expérimentale, en dehors des polymorphes de  $\text{CO}_2$ , de cette nouvelle chimie dans le système carbone-oxygène.

Enfin, je discuterai les implications des différentes observations faites au cours de ce travail de thèse sur les connaissances du cycle profond du carbone.

## **CHAPITRE 1: LE CYCLE PROFOND DU CARBONE**





## I RÉSERVOIRS ET FLUX DU CYCLE PROFOND DU CARBONE ACTUEL

Bien qu'étant le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant de l'Univers, le carbone ne fait pas partie des éléments majeurs constituant la Terre. Il joue pourtant un rôle important dans l'équilibre de la planète. Il est le composant principal de deux gaz à effet de serre, à savoir le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> qui permettent de maintenir la vie sur Terre. Le recyclage du carbone affecte alors l'équilibre de la vie sur Terre et du climat. Le cycle profond du carbone implique des réactions chimiques biotiques mais aussi abiotiques, qui ont lieu depuis la surface de la Terre jusqu'au manteau terrestre. Décrire et contraindre le cycle global du carbone permet donc de mieux comprendre l'équilibre géochimique de la planète.

Classiquement, le terme «cycle du carbone» évoque le cycle à court terme qui se fait entre les réservoirs situés à la surface de la Terre : l'atmosphère, l'hydrosphère, la biosphère et le sol. Les temps de transfert d'un réservoir à l'autre sont de l'ordre de 1 à 10000 ans et l'influence du carbone anthropique va avoir un effet important sur son équilibre. Cependant sur une échelle de temps de plusieurs millions d'années, il existe un cycle du carbone dit « cycle profond » ou « cycle géodynamique » impliquant les différentes couches de la Terre : Ce dernier est contrôlé par la géodynamique globale de la planète.

Deux principaux réservoirs sont alors à considérer lors de l'étude du cycle global du carbone : d'une part la surface de la Terre incluant la croûte terrestre, l'atmosphère, l'hydrosphère, et d'autre part le manteau supérieur et inférieur. Le carbone mantellique est constamment dégazé vers la surface sous la forme de CO<sub>2</sub> via le volcanisme, tandis que le carbone superficiel est recyclé dans le manteau via le phénomène de subduction. Il semblerait que ce cycle soit aujourd'hui à l'équilibre ou proche de l'équilibre en termes de flux de carbone : c'est-à-dire que la quantité de carbone extraite du manteau par le volcanisme est proche de celle injectée au niveau des zones de subduction.

## I.1) LES DIFFÉRENTS RÉSERVOIRS

Le tableau I.1 résume les quantités de carbone présent dans les différents réservoirs de la planète. En surface, le carbone présent dans l'atmosphère et les océans est négligeable comparé au carbone crustal, c'est pourquoi ces réservoirs ne sont généralement pas considérés dans les modèles du cycle profond du carbone. Ce tableau montre aussi que le manteau terrestre représente le réservoir de carbone le plus important de la planète mais paradoxalement la nature des phases porteuses de carbone dans le manteau et les flux de carbone associés sont les plus mal connus.

Réservoirs		Quantité en $10^{21}$ mol	Masse en $10^{19}$ kg
<b>Surface</b>	atmosphère	0,000055 à 0,00018	0,00066 à 0,0021
	océans	0,0033 à 0,016	0039 à 0,019
<b>Croûte</b>	Carbonates pélagiques et veines carbonatées	2,8 à 7,9	3,3 à 9,4
	Matière organique	1,4 à 1,7	1,6 à 2
<b>Manteau</b>	Supérieur et inférieur	7 à 104	8 à 125

**Tableau I.1 :** Les différents réservoirs et les quantités de carbone associées constituant le cycle du carbone en  $10^{21}$  mol et  $10^{19}$  kg.

### I.1.a) CONCENTRATION TOTALE EN CARBONE :

De nombreuses études ont tenté de quantifier le carbone dans les différents réservoirs terrestres (Otting et Zahringer, 1967; Trull et al., 1993; Jambon, 1994). La concentration totale en carbone de la Terre comme des autres planètes telluriques peut, en premier lieu, être déduite à partir de l'étude de la composition des météorites. Si les concentrations en espèces volatiles peuvent varier d'un objet planétaire à l'autre, les rapports entre éléments volatiles, eux, restent relativement constants. Le rapport  $C/^{36}\text{Ar}$  varie de  $2 \times 10^7$  à  $20 \times 10^7$  mol/mol dans les chondrites. Ainsi la quantité de carbone peut être déduite de la quantité d' $^{36}\text{Ar}$  présent (Otting et Zahringer, 1967). En supposant que l' $^{36}\text{Ar}$  est actuellement concentré entièrement dans l'atmosphère de la Terre, la concentration moyenne en carbone est estimée à  $0,11 \pm 0,05$  % pds soit une masse totale de  $5,5 \pm 2,5 \times 10^{23}$  mol. Dans le cas où la concentration atmosphérique en  $^{36}\text{Ar}$  ne repré-

senterait que 50% de l' $^{36}\text{Ar}$  total, la masse totale en carbone est alors estimée de 6 à  $12 \times 10^{23}$  mol (Jambon, 1994).

### **I.1.b) CONCENTRATION EN CARBONE À LA SURFACE :**

Comme évoqué précédemment, le carbone présent à la surface regroupe le carbone de l'atmosphère, de l'hydrosphère, et de la croûte. Bien qu'elle ait un effet important sur la biologie et le climat, la quantité de carbone dans l'atmosphère est négligeable par rapport à la quantité présente dans les autres réservoirs : elle est de l'ordre de  $5,5 \times 10^{16}$  à  $1,8 \times 10^{17}$  mol (Javoy et al., 1982; Sleep et Zahnle, 2001). Le carbone dissous dans l'eau de mer représente lui aussi une quantité négligeable : il est estimé à  $3,3 \times 10^{18}$  mol selon Jambon, (1994); Sleep et Zahnle, (2001), voire  $1,6 \times 10^{19}$  mol d'après Javoy et al.(1982). Le temps de transfert de l'un à l'autre de ces deux réservoirs est estimé à environ 1000 ans, c'est-à-dire l'ordre de grandeur du temps de mélange océanique. La plus grande quantité de carbone présente à la surface de la planète est contenue au sein même de la croûte terrestre. Elle fut longtemps associée seulement aux roches carbonatées qui représentent près de 15% de la couverture sédimentaire de la lithosphère océanique. De nombreuses études faisant l'inventaire de la stratigraphie montrent alors une quantité en carbone allant de  $2,8$  à  $7,9 \times 10^{21}$  mol (Holser et al., 1988; Wilkinson et Walker, 1989). Le carbone organique représente environ 15% de la quantité de ce carbone crustal, soit environ  $1,4$ - $1,7 \times 10^{21}$  mol (Hayes et Waldbauer, 2006).

A partir des années 1990, une nouvelle source de carbone crustal a été comptabilisée : le carbone provenant des veines hydrothermales carbonatées formées suite à la circulation d'eau de mer au travers des basaltes constituant la croûte océanique. Cette circulation se fait essentiellement au niveau des rides océaniques et va avoir deux effets distincts sur le cycle du carbone en fonction de la température (Schultz et Elderfield, 1997) :

- A l'aplomb de la ride océanique, l'eau de mer réagit avec la croûte océanique à des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$ . Ces réactions chimiques chargent le fluide en hydrogène, méthane et dioxyde de carbone dont le carbone provient du manteau. Réchauffés, ces fluides remontent rapidement à la surface par des zones de décharge diffuses ou focalisées : il s'agit des fumeurs noirs où le refroidissement rapide et l'élévation du pH du fluide conduit à la précipitation de métaux. Ce type de circulation permet de libérer du  $\text{CO}_2$  mantellique au niveau des fonds océaniques (e.g. Charlou et al., 2002).

- Une circulation à plus petite échelle va produire des fluides hydrothermaux moins chauds ( $<150^\circ\text{C}$ ) sortant au niveau des fumeurs blancs. Les précipitations seront principalement constituées de talc, zinc et carbonates (e.g. Kelley et al., 2001). Appauvri en  $\text{CO}_2$  par la carbonatation, la concentration en  $\text{CO}_2$  des fluides sortant représente alors seulement 44% de la concentration de l'eau de mer avoisinante (Sansone et al., 1998). Ces veines carbonatées ont été mises en évidence par l'échantillonnage de roche du fond océanique (e.g. Alt et Teagle, 1999).

Le carbone utilisé lors de la formation de ces veines carbonatées provient directement du bicarbonate dissous dans l'eau de mer. Cette circulation à température moyenne permet donc de piéger du carbone superficiel sous la forme de carbonate crustal qui sera alors ultérieurement recyclé.

Finalement, en faisant une synthèse des différentes études, et en négligeant le carbone présent dans l'atmosphère et l'hydrosphère, on obtient une quantité totale de carbone à la surface de l'ordre de  $7 \text{ à } 8,5 \times 10^{21} \text{ mol}$  (Zhang et Zindler, 1993 ; Hayes et Waldbauer, 2006). Le temps de résidence du carbone externe, c'est à dire le temps caractéristique du recyclage mantellique de ce réservoir, est estimé entre  $1,1 \text{ et } 2 \times 10^8 \text{ ans}$  (Javoy et al., 1982).

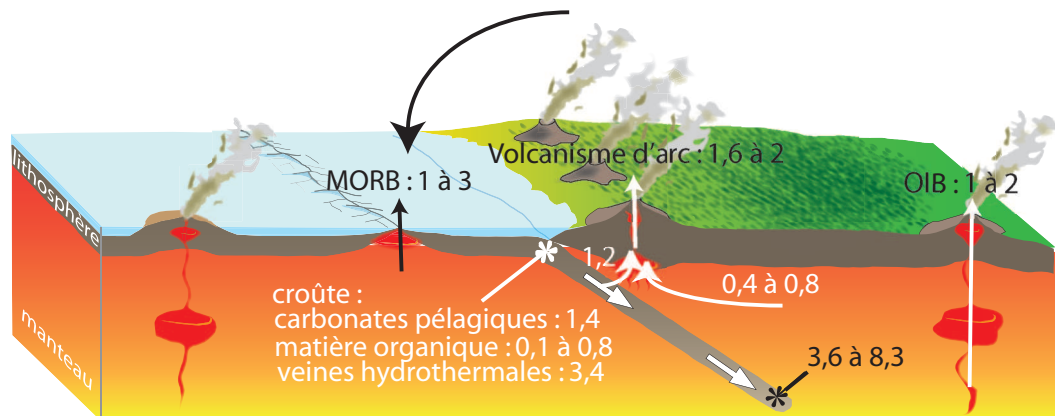
### **I.1.c) CONCENTRATION EN CARBONE DANS LE MANTEAU**

L'évaluation de la concentration de carbone au sein du manteau terrestre est plus difficile. Elle est faite à partir de l'estimation de la concentration en  $\text{CO}_2$  des sources des MORB (basaltes de rides médio-océaniques) et OIB (basaltes d'îles océaniques). Deux cas sont envisagés : dans un premier cas, on considère que la concentration en carbone mesurée pour les sources des MORBs est applicable à l'ensemble du manteau : on obtient alors une concentration en carbone de l'ordre de  $7 \text{ à } 20 \times 10^{21} \text{ mol}$  (Sleep et Zahnle, 2001 ; Coltice et al., 2004). Dans le deuxième cas on considère un mélange d'un manteau appauvri (représentant environ 40% pds du manteau) et un manteau enrichi : on obtient une quantité de carbone de l'ordre de  $22 \text{ à } 104 \times 10^{21} \text{ mol}$  (Hirschmann et Dasgupta, 2009 ; Dasgupta et Hirschmann, 2010 et références associées). Le temps de résidence du carbone dans le manteau supérieur (calculé à partir de l'estimation de la quantité de carbone dans le manteau et flux associés) est de  $10^9 \text{ ans}$ , soit une durée cinq fois supérieure à celles des réservoirs externes (Javoy et al., 1982). Ces temps de résidences relativement courts à l'échelle géologique, peuvent expliquer l'état d'équilibre atteint aujourd'hui par la Terre. D'autre part, le temps de résidence de la lithosphère océanique dans le manteau est de l'ordre de  $3,7 \times 10^9 \text{ an}$ , soit environ trois fois supérieur à la durée du temps de résidence du carbone : on peut alors considérer le carbone comme étant un élément très mobile (Armstrong, 1968).

### I.1.d) CONCENTRATION EN CARBONE DANS LE NOYAU

Le noyau terrestre est constitué majoritairement de fer (Allegre et al., 1995; McDonough et Sun, 1995), les modèles de densités obtenus par la sismologie montrent cependant que le noyau est moins dense que le fer pur : de 4 à 5 % pour la graine, et 5 à 15 % pour le noyau externe (Mao et al 1990, Jephcoat et Olson, 1987 ; Anderson et Isaak 2002, Birch 1964). Il doit par conséquent contenir une certaine quantité d'éléments légers (Jephcoat et Olson, 1987; Poirier, 1994) : Si, S, O et C ont alors été proposés. La teneur en carbone de chondrites varie de 0,4 à 3,2 % pds selon le type de chondrite (Newson, 1995). Le noyau d'une Terre globale de composition chondritique peut alors être composé jusqu'à 11 % pds de carbone. Cependant, le carbone étant un élément très volatil, l'appauvrissement en carbone de la Terre par rapport au matériel chondritique est généralement assimilé à une perte des éléments les plus volatils lors de l'accrétion de la Terre, ceci limiterait le stockage d'une grande quantité de carbone dans le noyau terrestre (e.g. O'Neil et al 1998). Pour les conditions de pression et température générées lors de l'accrétion et de la différenciation de la protoplanète, Wood (1993) montre cependant que le caractère volatil du carbone se trouve fortement diminué, permettant l'incorporation de 2 à 4 %pds de carbone dans le noyau terrestre.

### I.2) LES FLUX MODERNES



**Figure I.1 :** Schéma représentatif des différents flux entre les réservoirs constituant le cycle profond du carbone. Les flux de carbone sont exprimés en  $10^{12}$  mol/an. MORB (mid ocean ridge basalt) correspond au flux provenant des rides océaniques, OIB (oceanic island basalt) correspond au volcanisme de point chaud.

## **I.2.a) EMISSIONS DE CARBONE MANTELLIQUE**

C'est essentiellement par le biais du volcanisme que le carbone va être libéré depuis le manteau vers la surface. Ces émissions vont se faire au niveau du volcanisme d'arc à l'aplomb des zones de subduction, du volcanisme de point chaud et au niveau des rides océaniques.

### **VOLCANISME D'ARC :**

Le volcanisme d'arc permet un retour rapide du carbone subduit vers l'atmosphère puisqu'une partie est incorporée dans les fluides aqueux à l'origine des magmas. Les mesures des flux de  $\text{CO}_2$  ayant été effectuées sur quelques volcans particuliers, de ce fait il est possible qu'elles ne soient pas représentatives du flux réel global. Cependant elles permettent d'avoir une estimation du flux de carbone sortant qui est de l'ordre de  $1,6 \text{ à } 2 \times 10^{12} \text{ mol/an}$  (Kerrick et Connolly, 2001 ; Coltice et al., 2004; Hayes et Waldbauer, 2006). Seulement 13 à 40% de ce carbone proviendrait du manteau supérieur, le reste provenant directement de la plaque lithosphérique en subduction (Sleep et Zahnle, 2001 ; Hayes et Waldbauer, 2006). Finalement le flux de carbone dégazé vers la surface provenant du manteau *sensu stricto* serait de  $0,4 \text{ à } 0,8 \times 10^{12} \text{ mol/an}$ .

### **RIDES OCÉANIQUES:**

La quantité de  $\text{CO}_2$  dégazée au niveau des rides océanique est connue grâce à des mesures de  $^3\text{He}$  dans les bulles de gaz incluses dans les verres volcaniques,  $^3\text{He}$  étant un des deux isotopes stables de l'hélium. En faisant l'hypothèse que l'He et le C ont la même solubilité, et un rapport constant  $\text{CO}_2/^3\text{He}$ , il est possible d'en déduire un ordre de grandeur du flux de carbone. De nombreuses études ont estimé ce flux de  $1 \text{ à } 3 \times 10^{12} \text{ mol/an}$  (Jambon, 1994 ; Hayes et Waldbauer, 2006).

### **VOLCANISME DE POINTS CHAUDS :**

Le même ordre de grandeur est attendu pour le flux provenant du volcanisme de point chaud, soit de  $1 \text{ à } 2 \times 10^{12} \text{ mol/an}$  (Coltice et al., 2004; Hayes et Waldbauer, 2006). Cependant, alors que les fluides émis au niveau des volcans d'arc et des rides océaniques proviennent très probablement du manteau supérieur, le carbone émis par le volcanisme de point chaud est supposé provenir principalement du manteau inférieur où prend place la formation du magma associé aux OIB.

Finalement à partir de la somme de chacune de ces contributions, principalement magmatique, on propose qu'un flux total de carbone de  $2,2 \text{ à } 5,5 \times 10^{12} \text{ mol/an}$  soit émis depuis le manteau vers la surface.

## **I.2.b) RECYCLAGE DU CARBONE DEPUIS LA SURFACE VERS LE MANTEAU**

Le carbone est recyclé dans le manteau terrestre via la subduction de la lithosphère océanique. Ainsi la couche sédimentaire, la croûte océanique *sensu stricto*, ainsi que le manteau vont tous trois contribuer à l'apport de carbone au sein des couches mantelliques. Les couvertures sédimentaires sont constituées principalement de matière organique et de roches carbonatées pélagiques. Les flux de carbone provenant de ces deux sources, bien que difficilement évaluables, ont été estimés entre  $0,1$  et  $0,8 \times 10^{12}$  mol/an pour le carbone organique (Kerrick et Connolly, 2001 ; Coltice et al., 2004) et  $1,4 \times 10^{12}$  mol/an pour le carbone provenant des roches carbonatées (Sleep et Zahnle, 2001 ; Coltice et al., 2004). Si ces deux sources ont longtemps été considérées comme les seules sources de carbone présentes lors de la subduction, il s'avère aujourd'hui que les veines hydrothermales carbonatées présentes dans la croûte océanique représentent une source bien plus importante de carbone. Elles représentent un flux estimé de  $3,4$  à  $5 \times 10^{12}$  mol/an (Zhang et Zindler, 1993 ; Alt et Teagle, 1999; Dasgupta et Hirschmann, 2010). Le flux de carbone mantellique de la lithosphère plongeante est encore bien mal contraint, cependant il ne devrait pas être négligeable et pourrait représenter en moyenne  $3 \times 10^{12}$  mol/an (Dasgupta et Hirschmann, 2010). Le flux total de carbone entrant en subduction est alors de  $4,8$  à  $9,5 \times 10^{12}$  mol/an (Sleep et Zahnle, 2001 ; Dasgupta et Hirschmann, 2010). Avant d'atteindre le manteau profond, une partie du carbone injectée par la subduction peut être diffusée dans le coin mantellique suite à la déshydratation progressive de la croûte subduite et de ce fait modifier la signature en carbone du volcanisme d'arc. Ce flux de carbone peut être déduit à partir de mesures de production de  $\text{CO}_2$  au niveau des volcans d'arc et de la composition isotopique du carbone. Il est estimé à  $1,2 \times 10^{12}$  mol/an (Sleep et Zahnle, 2001). Finalement le flux de carbone atteignant le manteau profond par subduction est estimé à  $3,6 \times 10^{12}$  mol/an (Sleep et Zahnle, 2001)

## **I.2.c) EQUILIBRE DU CYCLE (SURFACE-CROÛTE-MANTEAU)**

La précision actuelle de nos connaissances sur les flux entrant dans le manteau et flux sortant ne nous permet pas de définir si le flux net du carbone superficiel dans le manteau est positif ou négatif. Cependant, il semblerait que les flux soient du même ordre de grandeur et donc que le cycle profond du carbone soit proche de l'équilibre ou légèrement positif (Flux de carbone entrant dans le manteau :  $3,6 - 6,6 \times 10^{12}$  mol/an et flux sortant du manteau :  $2 - 5 \times 10^{12}$  mol/an).

A titre comparatif, la quantité de  $\text{CO}_2$  anthropique rejeté dans l'atmosphère est environ 100 fois supérieure au dégazage mantellique (de l'ordre de  $5 \times 10^{14}$  mol/an d'après Davis et Caldeira, 2010). Bien que ces rejets puissent avoir un effet non négligeable sur le cycle superficiel du carbone, leurs impacts sur le cycle géodynamique sont encore bien mal connus.

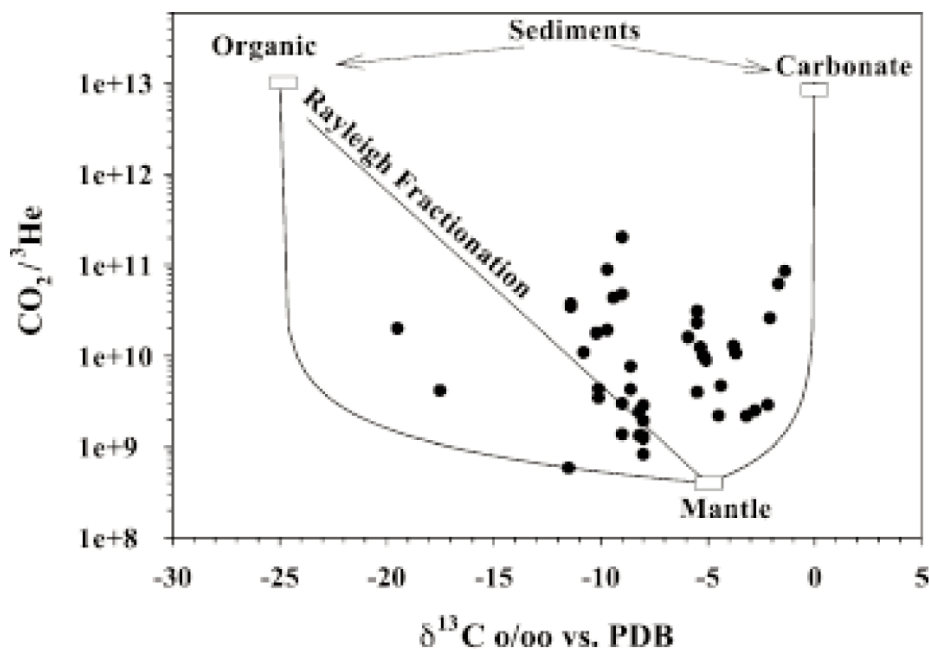


### I.3) CYCLE ISOTOPIQUE DU CARBONE

D'un point de vue isotopique, le cycle n'est cependant pas tout à fait à l'équilibre. Il existe deux isotopes stables du carbone : le  $^{12}\text{C}$  et le  $^{13}\text{C}$  avec des abondances de 98,9% et 1,1% respectivement. Dans la plupart des échantillons terrestres le rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  varie très peu (de  $\sim 0.010956$  à  $\sim 0.011237$ ). La variation de ce rapport est alors exprimée en ‰ (pour mille) par rapport à un standard international: Pee Dee Blemnite (PDB). Il s'agit d'un fossile calcaire de bélemnite datant du Crétacé observé à Pee Dee, en Caroline du sud. La valeur du rapport mesuré sur ce fossile est de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$ . L'anomalie isotopique d'un échantillon est exprimée sous la forme :

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} \right) - 1 \times 1000 \text{ ‰} \quad [\text{I.1}]$$

Comme le montre la figure I.2, l'anomalie isotopique est généralement de  $\sim 0$  ‰ pour les carbonates, alors que la matière organique est plus enrichie en  $^{13}\text{C}$ . Les anomalies isotopiques sont alors de l'ordre de  $\sim 25$  ‰ dans la matière organique (Schidlowski, 1987). Le  $\delta^{13}\text{C}$  du manteau supérieur est déduit des mesures faites sur divers échantillons mantelliques tels que : MORB, carbonatites et carbonates provenant de kimberlites. Il est généralement compris entre  $-8$  et  $-5$  ‰ (e.g. Javoy et al., 1986 ; Deines, 2002).



**Figure 1.2 :** Modèle de mélange à trois composants basé sur le rapport  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  et la composition isotopique du carbone, pour des échantillons de xénolithes mantelliques (points noirs) (Deines, 2002). Ce modèle montre la composition isotopique moyenne des trois composants : matière organique ( $\sim -25$  ‰), carbonate ( $\sim 0$  ‰) et carbone mantellique ( $\sim -5$  ‰). Les lignes représentent alors les courbes de mélanges binaires entre ces trois composants.

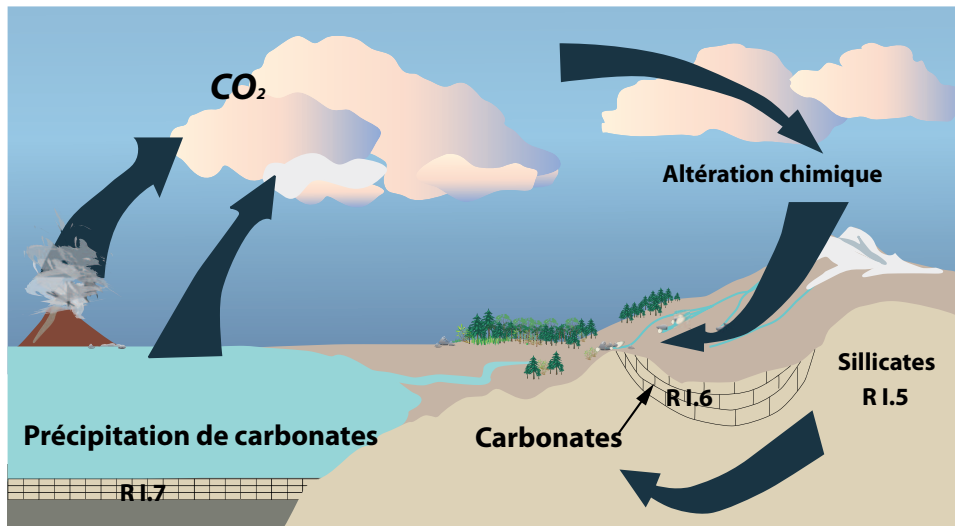
D'après les flux décrits dans le paragraphe I.2.b, 95% du carbone recyclé provient de veines hydrothermales carbonatées et de carbonates (Alt et Teagle, 2003) dont l'anomalie isotopique est de 0 ‰ (Coltice et al., 2004) et 5% de carbone organique (Plank et Langmuir, 1998) avec une forte anomalie isotopique : -25 ‰ (Coltice et al., 2004). L'anomalie isotopique du carbone recyclé dans le manteau est donc de l'ordre de -1 ‰ (Coltice et al., 2004). L'anomalie isotopique du carbone mantellique dégazé quant à elle est de -5 ‰. D'autre part, parmi le carbone mantellique dégazé vers la surface, 20% seront utilisés par la matière organique et 80% pour la formation de carbonates (Schidlowski, 1987). Le réservoir de carbone organique reçoit 20% du carbone mantellique, mais ne représente que 5% du carbone recyclé. Ainsi il a été proposé que la taille de ce réservoir augmente avec le temps depuis l'Archéen (Budyko et al., 1987).

Malgré ce déséquilibre, le  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates mais aussi du carbone mantellique semble cependant être resté relativement constant au cours de l'histoire géologique de la Terre (Schidlowski, 1987). Afin d'expliquer ce déséquilibre, différents modèles impliquant des processus mantelliques profonds ont été proposés. Javoy (1995) propose l'existence d'un réservoir profond riche en carbone primitif permettant de compenser l'apport de carbone superficiel subduit et d'anomalies isotopiques de -15 ‰, tandis que Coltice et al. (2004) proposent l'accumulation d'au moins 60% de la croûte océanique subduite au niveau de la couche D'', empêchant le mélange entre le carbone primitif et le carbone superficiel.

## **II PÉTROLOGIE DU CYCLE PROFOND DU CARBONE**

### **II.1) FORMATION DES CARBONATES À LA SURFACE**

Comme nous l'avons vu, le carbone est libéré depuis le manteau vers la surface à l'état de gaz, principalement sous la forme de  $\text{CO}_2$ , et il est recyclé essentiellement sous la forme de roches carbonatées. Ce changement de forme du carbone s'appelle la séquestration géologique du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et se fait essentiellement via l'altération des roches silicatées.



**Figure 1.3:** Schéma représentant les réactions d'altération des carbonates et silicates se déroulant à la surface de la Terre et impliquant le CO<sub>2</sub> en solution dans l'eau, ainsi que des réactions de précipitation des carbonates dans l'océan. R I.5, R I.6 et R I.7 font références aux réactions chimiques citées ci-dessous.

La dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans l'eau la rend plus acide en raison de la production d'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), selon la réaction:

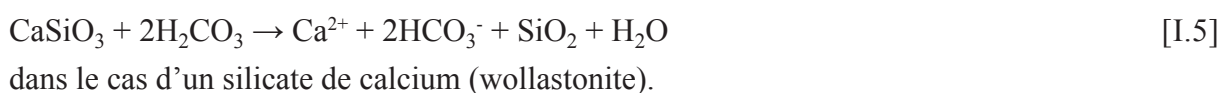


Suivant la quantité de protons disponibles et donc du pH de l'eau, l'acide carbonique va pouvoir se dissocier, formant ainsi des ions bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et des ions carbonates (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> selon les réactions:



La concentration de chacune de ces espèces dans l'eau va dépendre de son pH. Par exemple pour un pH inférieur à 6, l'espèce majoritairement présente sera H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on parle d'eau acide. Pour un pH supérieur à 11, c'est l'ion carbonate (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> qui représentera l'espèce majoritaire, on parle alors d'eau hyperalcaline. Enfin, pour un pH intermédiaire (de 7 à 10), comme c'est le cas par exemple des eaux marines (pH~8), l'ion bicarbonate sera l'espèce majoritaire.

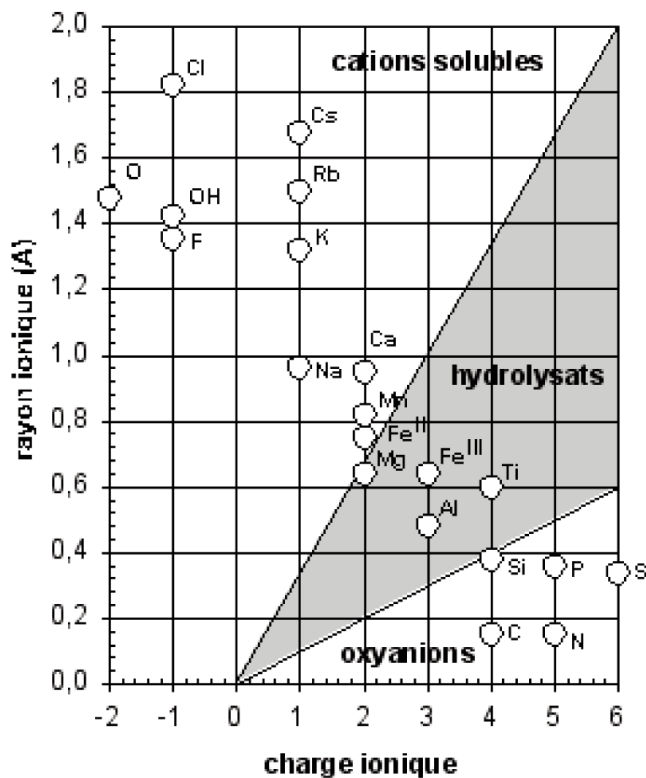
Chargées en protons, les eaux continentales acides viennent altérer chimiquement les minéraux constitutifs des roches continentales (Figure I.3). L'altération des deux grands types de minéraux silicatés et carbonatés permet la libération de cations tels que Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> selon les deux réactions suivantes :



et :  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$   
 dans le cas d'un carbonate de calcium (calcite),

[I.6]

Ces réactions libèrent des ions bicarbonates et des cations qui vont pouvoir être transportés jusqu'à l'océan et ainsi servir à la formation de carbonate. La nature des éléments transportés dépend de leur affinité vis-à-vis des molécules d'eau, elle-même fonction du rapport entre leur charge et leur rayon ionique. Comme illustré dans le diagramme de Goldschmidt (Figure I.4), on distingue trois catégories d'éléments. Premièrement les cations solubles (cations basiques), à savoir Na, Ca et Mg, entrent facilement en solution et vont être évacués vers l'océan. Toutefois les cations avec une très faible charge et un rayon ionique important s'hydratent plus difficilement. C'est le cas par exemple du potassium K qui entre facilement dans les structures cristallines mais est difficilement mobile, expliquant par exemple le fait qu'un feldspath potassique (orthose :  $\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ ) est plus difficilement altérable qu'un feldspath calco-sodique (plagioclase- $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ). La deuxième catégorie correspond aux cations qui réagissent avec la molécule d'eau pour former des hydroxydes de type  $\text{MOH}_n$  (où M est un cation). Ces éléments vont alors précipiter directement à l'état d'hydroxydes insolubles (tel que  $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Enfin les oxyanions solubles correspondant aux ions qui exercent cette fois-ci une forte attraction sur l'oxygène formant par exemple des groupements carbonate  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Ces oxyanions solubles vont être évacués vers l'océan où ils vont pouvoir se recombinaer avec les cations solubles.



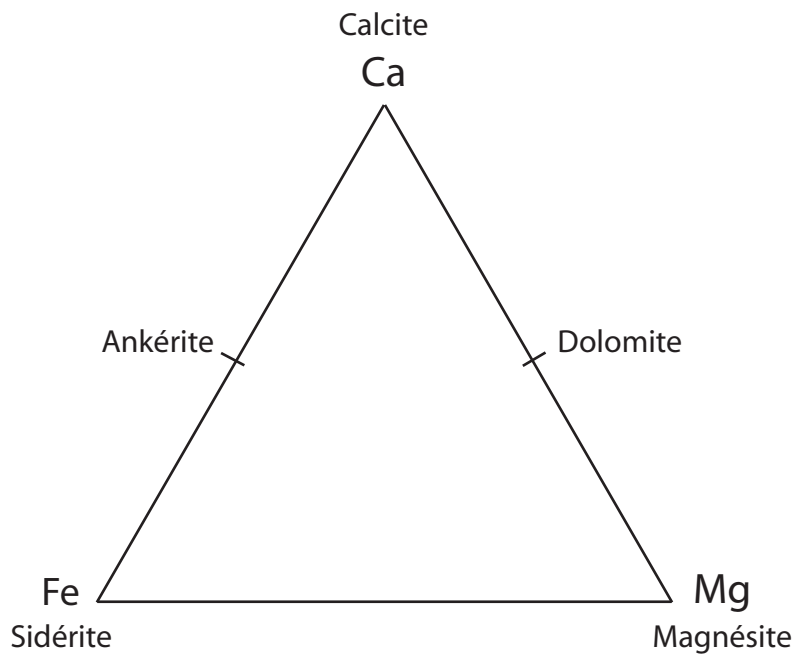
**Figure I.4 :** Diagramme de Goldschmidt représentant la taille du rayon ionique des éléments en fonction de leur charge ionique. Ce diagramme permet de mettre en évidence trois domaines, celui des oxyanions formant des groupements avec l'oxygène tel que les ions carbonates  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , celui des cations formant les hydroxydes en s'associant à des groupements OH et enfin le champ des cations solubles qui entrent facilement en solution.

Actuellement, la formation des carbonates dans l'océan se fait exclusivement par le biais de l'intervention d'organismes vivant et peut être résumée par la réaction suivante :



Comme on le voit dans cette réaction, la précipitation du carbonate se fait en libérant une molécule de  $\text{CO}_2$  par molécule de  $\text{CaCO}_3$  formée. L'altération d'un carbonate nécessite une molécule de  $\text{CO}_2$  (R I.5) alors que l'altération d'un silicate nécessite deux molécules de  $\text{CO}_2$  (R I.6). Ainsi sur une échelle des temps géologiques, la séquestration du  $\text{CO}_2$  se fait principalement par l'altération de silicates. Du fait de leur forte vulnérabilité, les roches basaltiques continentales jouent un rôle majeur dans la séquestration géologique du  $\text{CO}_2$  en consommant à elles seules environ 30% du  $\text{CO}_2$  atmosphérique par rapport aux autres roches silicatées telles que les roches granitiques qui sont plus résistantes (Louvât et Allegre, 1997 ; Dessert et al., 2003; Dupre et al., 2003).

Les compositions des différents carbonates discutés dans cette thèse sont représentées dans la figure I.5. Les dépôts actuels de carbonates sont principalement de composition calcique  $\text{CaCO}_3$  et dolomitique  $(\text{Mg,Ca})(\text{CO}_3)_2$ . La nature des cations utilisés pour la formation des carbonates dépend des conditions de température, de la nature des cations disponibles dans l'environnement et des processus biologiques, diagénétiques et hydrothermaux impliqués dans leur formation. En particulier, lorsque la quantité de  $\text{CO}_2$  atmosphérique et donc océanique était plus importante, comme ce fut le cas à l'Archéen (période des temps géologiques antérieure à 2.5 Ga) (Kasting, 1987), alors la quantité de calcium disponible ne suffisait pas à piéger tout le  $\text{CO}_2$ . D'autres cations, tels que le magnésium mais aussi le fer et le manganèse étaient alors utilisés. Au Précambrien par exemple, la formation de grande quantité de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) dans les formations dites Ferrifères Rubanées (banded iron formation ou BIF) est associée conjointement à une forte concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère et une large quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  disponible lors de la circulation hydrothermale aux rides océaniques (Kholodov et Butuzova, 2008). Concernant ce dernier point, la croûte océanique étant plus fine au début du Précambrien, la circulation se faisait alors aussi au travers des roches mantelliques contenant près de 6,5 % de fer (Ringwood, 1967 ; Kholodov et Butuzova, 2008). La baisse de la quantité de sidérites formées à partir du Phanérozoïque est expliquée par une baisse de la quantité de  $\text{CO}_2$  atmosphérique disponible, mais aussi par l'oxygénation progressive de l'atmosphère. La précipitation des BIF nécessite en effet des conditions non oxydantes. Cependant, au cours du Phanérozoïque, il existe un épisode riche en sidérite (Permien et Mésozoïque : 295-65 Ma) mais ces dernières se forment cette fois-ci en tant que minéraux secondaires (Kholodov et Butuzova, 2008).



*Figure 1.5: diagramme ternaire des solution-solides des carbonates de fer, magnésium et calcium.*

## II.2) PÉTROLOGIE DES FLUX ENTRANT DANS LE MANTEAU

Le carbone est recyclé dans le manteau terrestre majoritairement sous la forme de carbonates (cf paragraphe I.2 b). Le devenir du carbone va donc dépendre de la stabilité de ces carbonates lors de la subduction.

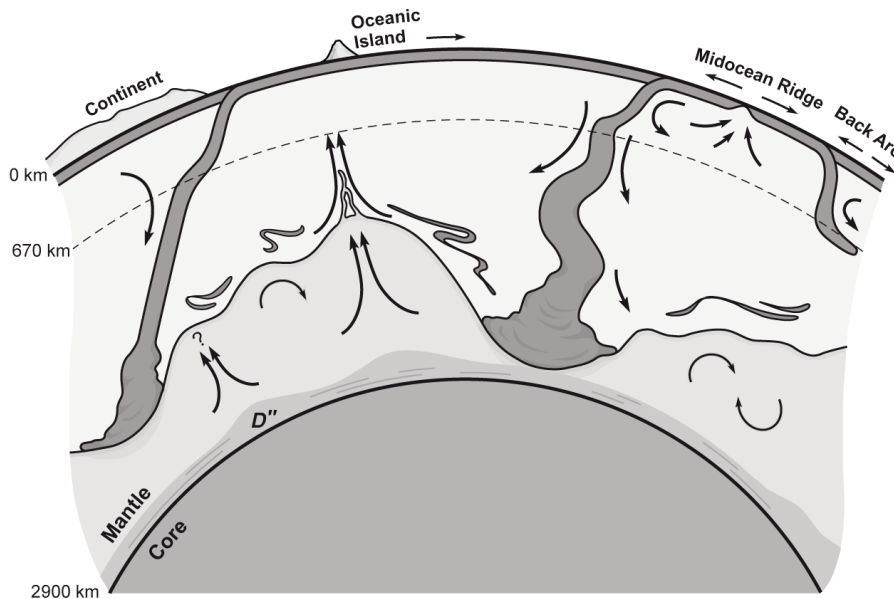
### II.2.a) PROFONDEUR DE LA SUBDUCTION

Un point essentiel reste à discuter concernant le transfert de phases carbonatées subduites au sein du manteau inférieur, en effet, ce point est encore largement débattu et représente toutefois une hypothèse de départ incontournable dans le cadre de nos travaux : il doit exister un transfert de matière depuis le manteau supérieur vers le manteau inférieur.

Parce que la sismicité le long d'une plaque subduite ne dépasse généralement pas ~700 km de profondeur, il a longtemps été admis que la subduction ne se faisait pas au delà de la zone de transition (410-660 km). Cependant, l'imagerie sismique (la tomographie) a permis de mettre en évidence la présence de plaques subduites dans le manteau inférieur (au-delà de 660 km de profondeur). C'est le cas par exemple sous les marges de l'ouest Pacifique et de l'Amérique du Nord (Creager et Jordan, 1984; Grand, 1987). Les plaques subduites froides et denses sont visibles entre 800 et 1000 km de profondeur (Wen et Anderson, 1995). Toutefois, seules quelques structures telles que la plaque Farallon en Amérique du Nord semblent s'enfoncer jusqu'au niveau de la couche D'', soit 2900km de profondeur (van der Hilst et al.,

1997 ; van der Hilst et Karason, 1999). Dans de nombreux cas la signature sismique de la plaque disparaît au delà de  $1700 \pm 200$  km.

Les données géochimiques montrent la présence de deux principaux réservoirs de composition chimique et isotopique distinctes (e.g. Hofmann, 1997) : le manteau supérieur, région source des MORBs, est appauvri en éléments incompatibles. Le manteau inférieur, région plus enrichie en éléments incompatibles, est vraisemblablement une zone source des OIBs (e.g. Hart et Zindler, 1986). Pourtant, les données isotopiques mesurées sur certains OIBs révèlent une contribution significative de la lithosphère océanique : c'est le cas par exemple des volcans d'Hawaii (Eiler et al., 1996; Lassiter et Hauri, 1998; Blichert-Toft et al., 1999; Sobolev et al., 2000). Plusieurs modèles de convection globale ont été proposés tel que celui présenté en figure I.6, permettant d'expliquer ces différentes hétérogénéités géochimiques ainsi que les observations sismiques (Christensen et Hofmann, 1994; Coltice et Ricard, 1999; Kellogg et al., 1999).



**Figure I.6 :** Modèle de convection globale, d'après Kellogg et al.(1999). La présence d'une couche dense (+4%) et d'épaisseur d'environ 1000km à la base du manteau serait dynamiquement stable et permettrait d'expliquer les hétérogénéités géochimiques. La subduction des plaques lithosphériques pourrait se faire jusqu'à la base du manteau et expliquer la contribution de la lithosphère océanique révélée par anomalies isotopiques dans certains OIBs.



## II.2.b) STABILITÉ DES CARBONATES SUBDUITS AU SEIN DU MANTEAU SUPÉRIEUR

Les études expérimentales montrent qu'en présence de pyroxènes, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) devient instable à très faible profondeur (<150 km) (Kushiro et al., 1975). La magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ) et la dolomite  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  deviennent alors les phases carbonatées stables (Kushiro et al., 1975 ; Brey et al., 1983). D'autres réactions avec les silicates tendent aussi à modifier la composition chimique des carbonates. Ainsi les carbonates incorporent du magnésium et du fer provenant des pyroxènes (Biellmann et al., 1993 ; Wood et al., 1996), selon la réaction suivante :



Vers environ 150-220 km (5-7 GPa), la dolomite se décompose elle-même en magnésite et calcite (Biellmann et al., 1993; Martinez et al., 1996; Shirasaka et al., 2002 ; Buob et al., 2006).

La stabilité des carbonates dans la plaque subduite, et plus particulièrement leur déstabilisation thermique, a été étudiée pour différentes compositions : péridotite carbonatée et éclogite carbonatée. Il n'existe pas de consensus concernant la position du solidus en termes de pression et température. Les études expérimentales montrent que la température de fusion est fortement contrôlée par la composition, la quantité de carbonates ainsi que par la quantité d'eau présente (Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004; Yaxley et Brey, 2004 ; Dasgupta et Hirschmann, 2006). Chaque zone de subduction étant caractérisée par des conditions P-T particulières (Stern, 2002), il n'existe pas de modèle unique et général pour la description du profil de température de fusion en fonction de la profondeur. Cependant, il est admis que le changement de composition des carbonates évoqué précédemment (calcite  $\rightarrow$  dolomite  $\rightarrow$  magnésite) tend à abaisser la température de fusion (Irving et Wyllie, 1975 ; Hammouda, 2003). Dans le cas de l'étude faite en présence d'eau (1200 ppm) de Hammouda (2003), la totalité des carbonates présents dans la lithosphère entrant en subduction, sont retirés par fusion partielle ou décomposition dans les 300 premiers kilomètres de profondeur. Ce phénomène a lieu pour tout type de subduction (froide ou chaude). Le cycle du carbone est alors restreint à la partie supérieure du manteau terrestre. Cependant la déshydratation de la plaque subduite prend place lors des premiers 200 km de subduction. L'eau étant très soluble dans les produits de fusion, elle ne sera plus présente en quantité suffisante dans les étapes les plus profondes de la subduction pour causer la fusion partielle du matériel. Les études expérimentales montrent en effet que le chemin de pression et température des plaques en subduction conduit généralement à la déshydratation mais pas à la décarbonatation (Poli et Schmidt, 2002). Les phases carbonatées solides peuvent d'ailleurs être stables en présence de fluides hydratés libres (Yaxley et Green, 1994 ; Molina et Poli, 2000; Poli et Schmidt, 2002). D'autres études montrent que la fusion des carbonates subduits nécessite une température plus élevée (+ 100-150°C) par rapport aux températures actuelles des subduc-

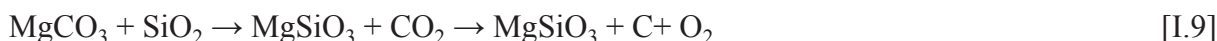


tions les plus chaudes (Molina et Poli, 2000; Dasgupta et al., 2004; Yaxley et Brey, 2004; Thomsen et Schmidt, 2008a, b). Cette fusion, difficile à mettre en place, ne représente donc pas un mécanisme conséquent de perte en éléments volatiles de la plaque subduite. De même, Kerrick et Connolly (2001) montrent, en modélisant la composition de différentes zones de subduction existantes, que les réactions métamorphiques n'entraînent qu'une quantité négligeable de dévolatilisation. Ainsi ses études expérimentales mais aussi théoriques montrent la possibilité d'avoir recyclage en profondeur des carbonates. Une étude récente du dégazage en volatiles au niveau de l'arrière-arc de la fosse des Mariannes, montre une signature en volatiles (C, Ar, He) principalement mantellique et une très faible influence de la plaque en subduction, soutenant ainsi les prédictions expérimentales et théoriques d'un possible recyclage du carbone dans le manteau profond (Macpherson et al. 2010).

## **II.2.c) STABILITÉ DES CARBONATES SUBDUITS AU SEIN DU MANTEAU INFÉRIEUR**

Il semblerait que certaines lithosphères océaniques puissent être subduites jusqu'à la base du manteau inférieur, permettant ainsi d'avoir un recyclage du carbone dans le manteau profond. Les études expérimentales se sont donc aussi appliquées à quantifier la stabilité de la magnésite dans les conditions de pression et température du manteau inférieur (Katsura et al., 1991 ; Biellmann et al., 1993; Fiquet et al., 2002; Isshiki et al., 2004). Au-delà de 2600 km de profondeur (115 GPa), une nouvelle structure de la magnésite semble être stabilisée et constitue peut-être la phase porteuse de carbone oxydée pour ces profondeurs (Isshiki et al., 2004). Toutefois, concernant le pôle ferreux des carbonates, peu d'études ont été menées jusqu'à présent. La présence de fer rend en effet les études théoriques mais aussi expérimentales plus complexes, car cet élément peut adopter plusieurs degrés d'oxydation et structures électroniques (état de spin). La sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) est une phase stable dans les conditions de pression et température du manteau inférieur, tout du moins jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 GPa (~1100 km) à haute température et 90 GPa (~2000 km) à température ambiante (Lavina et al., 2009; Santillan et Williams, 2004). Les diagrammes de phases de ces deux pôles (magnésien et ferreux) des carbonates seront discutés plus en détail dans le chapitre III.

D'autres études expérimentales ont été menées afin d'étudier la stabilité des carbonates en présence de silicates. Elles n'ont été faites que pour les pôles magnésien et calcique. Pour des profondeurs supérieures à 670 km ( $P > 25$  GPa), soit en dessous de la zone de transition, Takafuji et al (2006) montrent que les carbonates sont réduits sous la forme de diamant en présence de silicates. Cependant d'autres études montrent que pour les conditions P-T du géotherme mantellique, magnésite et silicates peuvent coexister jusqu'à des profondeurs de 1000 km ( $P < 40$  GPa) (Biellmann et al., 1993; Seto et al., 2008). Au delà de 1000 km, la magnésite est réduite sous la forme de diamants (Seto et al., 2008) selon la réaction :

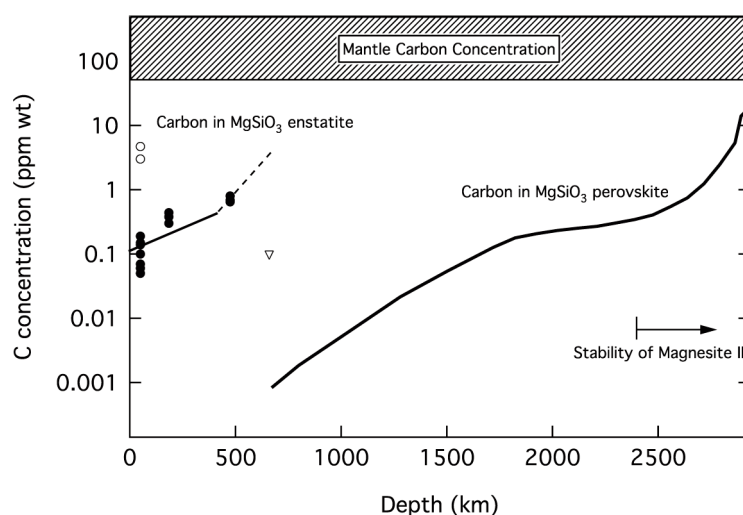


Il est généralement admis que la plaque subduite s'enfonce quasi adiabatiquement (en raison de sa faible conductivité thermique) (Peacock, 1996). Le matériel entraîné demeure donc à des températures inférieures à celles du géotherme et la magnésite pourrait ainsi rester stable en présence de silicates dans le manteau inférieur.

La stabilité des carbonates dépend aussi des conditions d'oxydoréduction dans le manteau qui peuvent être exprimées par la quantité de fer oxydé par rapport à celle de fer réduit. Lors de l'enfoncement de la plaque subduite dans le manteau supérieur, les conditions deviennent de plus en plus réductrices provoquant ainsi la réduction du carbone sous la forme de diamant, et ce plus particulièrement dans la zone de transition où les conditions sont très réductrices (O'Neill et al., 1993; Ballhaus, 1995; Rohrbach et al., 2007). Cependant, dans le manteau inférieur, le carbone pourrait de nouveau être stable sous sa forme oxydée du fait de la forte teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  notamment au sein de la pérovskite ferromagnésienne (e.g. Wood et al., 1996; Frost et al., 2004; McCammon, 2006; Frost et McCammon, 2008; ). Ainsi, si une partie des carbonates n'est pas réduite en traversant la zone de transition, les carbonates pourraient être stables dans les conditions P-T-redox du manteau inférieur.

### **II.3) PHASES RICHES EN CARBONE PRÉSENTES DANS LE MANTEAU**

La figure I.7 représente les données obtenues sur la solubilité du carbone dans certains minéraux mantelliques en fonction de la profondeur. Du fait de sa faible solubilité dans les principales phases minérales présentes au sein du manteau supérieur (de 0,1 ppm dans les olivines, et de 3-4 ppm dans les pyroxènes), le carbone peut être stocké sous la forme de phases accessoires tels que les diamants, les carbonates ou fluides carbonatés (Keppler et al., 2003, Parnero et Kabbes 2008). Il en est de même pour la solubilité du carbone dans les minéraux de la zone de transition et du manteau inférieur (wadsleyite, ringwoodite, ilménite et pérovskite) avec des concentrations se trouvant en dessous de la limite de détection pour ces phases de haute pression ( $<0,1$  ppm) (Shcheka et al., 2006). C'est seulement dans la partie la plus inférieure du manteau supérieur, juste au dessus de la zone de transition que l'olivine pourrait incorporer une quantité non négligeable de carbone, à savoir 45 ppm (Keppler et al., 2003). Cette concentration reste cependant largement inférieure à la concentration théorique moyenne de 1000 ppm nécessaire pour expliquer la quantité de carbone présent dans le manteau (Jambon, 1994).



**Figure I.7 :** Concentration en carbone de l'orthoénstatite et de la perovskite en fonction de la profondeur; d'après l'étude théorique de Panero et Kabbes (2008). Les données obtenues expérimentalement sont aussi représentées : les cercles blancs correspondent aux mesures faites par Keppler et al. (2003), les cercles noirs et le triangle aux mesures de Shchekla et al. (2006).

### II.3.a) LES CARBONATES

Les carbonates représentent les phases cristallines stables au début de la subduction, leur composition évoluant au cours de la subduction en fonction des conditions de pression, de température et de la lithologie. Les données expérimentales ont montré que les carbonates demeurent stables à très grande profondeur (> 2600 km), en particulier sous la forme de magnésite (Katsura et al., 1991 ; Biellmann et al., 1993; Fiquet et al., 2002; Isshiki et al., 2004). Ils peuvent donc représenter la phase majeure porteuse de carbone oxydé. Il existe quelques preuves directes de la présence de carbonates dans le manteau terrestre telles que des inclusions de carbonates dans certains diamants. Wang et al. (1996) ont observé par exemple des inclusions de magnésite dans des diamants formés dans le manteau supérieur et provenant d'une mine de kimberlite en Afrique du Sud. Il existe aussi quelques inclusions carbonatées dans des diamants du manteau inférieur. C'est le cas notamment d'un assemblage de calcite et dolomite associé à des silicates provenant de la zone de transition ou du manteau inférieur observés par Brenker et al. (2007). Notons le cas de sidérite observée dans des diamants provenant du manteau inférieur (Stachel et al., 2000).

### **II.3.b) LES FLUIDES CARBONATÉS**

Le dégazage de  $\text{CO}_2$  par le volcanisme mais aussi les inclusions dans les diamants, dans les phases vitreuses de minéraux volcaniques et de minéraux mantelliques, montrent l'existence de fluides riches en carbone dans le manteau. Il s'agit de fluides riches en C, H et O, généralement dominés par du  $\text{CO}_2$ , mais qui, en conditions réductrices peuvent être riche en  $\text{CH}_4$  (Luth 2003). Ces fluides proviennent principalement du manteau supérieur : (1) une partie du carbone subduit est remonté par les fluides issus de la déshydratation de la lithosphère subduite : mais ceci se fait seulement en faible quantité (Hammouda, 2003 ; Dasgupta et al., 2004) ; (2) la formation de fluides carbonatitiques peut aussi se faire lors de l'ascension de péridotite carbonatée du manteau vers la surface au niveau des rides océaniques (ce point sera discuté en partie I.4).

### **II.3.c) LES DIAMANTS**

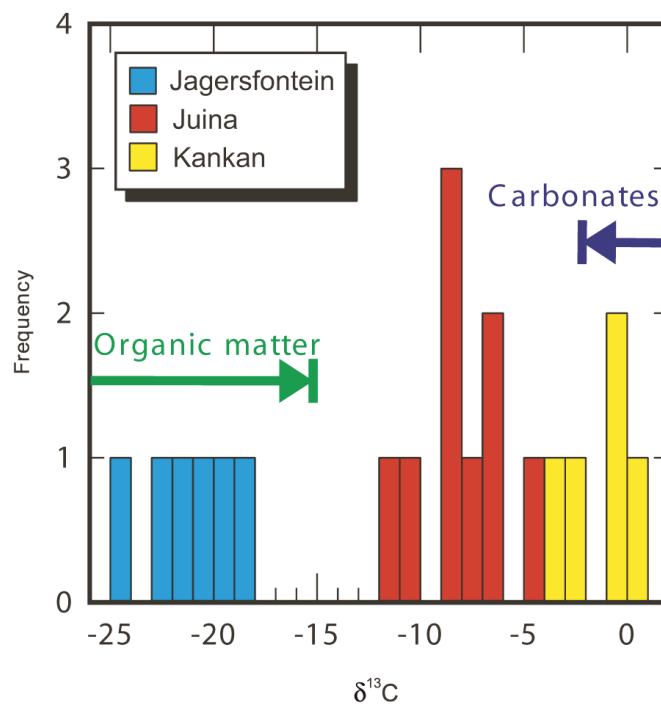
Les diamants sont la forme réduite du carbone à haute pression ; ils sont formés naturellement dès 150 km de profondeur et  $950^\circ\text{C}$  et remontent à la surface sous forme de xénolithes dans certaines laves particulières telles que les kimberlites et lamproïtes. Ce sont des laves qui se forment à des profondeurs importantes pouvant aller jusqu'à 1700 km d'après certains auteurs (e.g. Wyllie, 1980 ; Ringwood et al., 1992). La remontée rapide à la surface de ces laves permet de préserver les diamants de la graphitisation ou de la dissolution dans le magma. Bien que la part la plus importante des diamants que l'on retrouve à la surface de la Terre provienne de la lithosphère ou de la base de la lithosphère (entre 140 et 200 km), certains d'entre eux sont issus de profondeur pouvant aller jusqu'au manteau inférieur (Haggerty, 1999; Stachel et al., 2000; Hayman et al., 2005; Brenker et al., 2007; Torsvik et al., 2010).

Les analyses chimiques des inclusions de diamants permettent d'obtenir des informations sur leur profondeur de formation et la source de carbone. Les inclusions de diamants provenant du manteau supérieur et de la zone de transition ont des signatures chimiques montrant une parité avec les basaltes provenant d'anciennes croûtes océaniques subduites (e.g. Stachel et al., 2009). En revanche, Les inclusions de diamants provenant du manteau inférieur présentent des signatures typiques des phases du manteau inférieur et ne permettent pas de faire un lien direct entre le matériel subduit et les diamants (Cartigny, 2005; Stachel et al., 2009). Quelques analyses chimiques sur les éléments traces suggèrent toutefois que certains diamants profonds ne seraient pas forcément dérivés du manteau mais de plaques lithosphériques en cours de subduction ou accumulées dans le manteau inférieur (cf paragraphe II.2 a; Stachel et al., 2009).

La formation des diamants est généralement associée à des réactions d'oxydoréduction. Deux réactions principales sont considérées (Stachel et al., 2009) :

- la réduction de phases oxydées, par exemple les carbonates présents sous la forme solide ou dissous dans un fluide riche en carbone oxydé. (Luth, 1993 ; Deines, 2002)
- l'oxydation de phases réduites comme le méthane ( $\text{CH}_4$ ) (Deines, 2002; Thomassot et al., 2007)

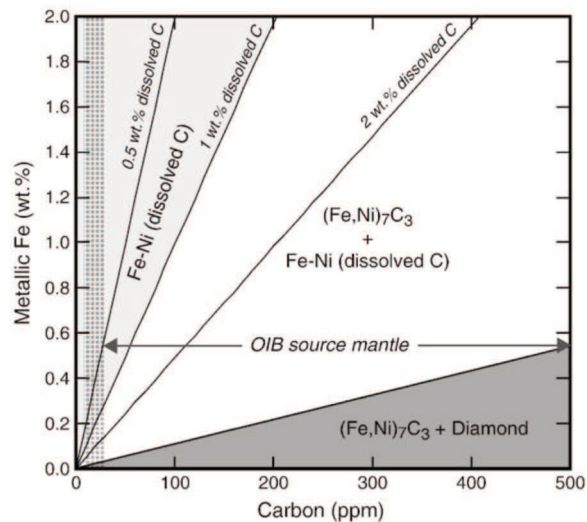
Cependant, les conditions d'oxydoréduction du manteau, et en particulier celles du manteau inférieur, étant trop réductrices pour permettre l'oxydation de phase réduites, la formation naturelle de diamants est généralement attribuée à la première hypothèse : la réduction de phases oxydées. Seules les plaques lithosphériques subduites riches en carbonates représentent une telle source de matériel oxydé permettant la formation des fronts d'oxydoréduction nécessaires à leur formation.



**Figure I.8 :** Anomalie isotopique du carbone dans des inclusions provenant de différents types de diamants échantillonnant le manteau supérieur et la zone de transition, d'après Stachel et al. (2005). Les inclusions avec une forte anomalie négative montrent une composante associée à la matière organique tandis que les inclusions avec une anomalie isotopique proche de zéro témoignent de l'influence des carbonates. Ces deux extrêmes peuvent être reliés à la lithosphère océanique subduite. Les anomalies isotopiques proches de -5 ‰ sont typiques du carbone mantellique.

### II.3.d) LES ALLIAGES

Certaines réactions d'oxydoréduction peuvent entraîner la stabilisation de fer métal dans le manteau inférieur (Frost et al., 2004), et d'alliage Fe-Ni à plus faible profondeur (dès ~250 km de profondeur) (Rohrbach et al., 2007; Frost et McCammon, 2008). La présence de fer métal pourrait permettre la formation d'alliage Fe-C/Fe-Ni-C, ou encore la dissolution de carbone réduit dans un alliage de Fe-Ni. Comme le montre la figure I.9, la nature de la phase porteuse de carbone réduit va alors dépendre du rapport Fe/C (Hirayama et al., 1993; Wood et al., 1996 ; Dasgupta et Hirschmann, 2010). A partir du mécanisme de réduction du fer dans le manteau déduit par Frost et al (2004) ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$ ), la quantité de Fe métal dans le manteau inférieur peut être estimée à ~1% pds. Pour une concentration en carbone équivalente à la concentration estimée dans le manteau appauvri à l'origine des MORB, soit 10-30 ppm (Dasgupta et Hirschmann, 2010), le carbone peut se trouver incorporé dans des alliages de Fe-Ni. Pour une concentration en carbone de 30 à 500 ppm, estimée pour les roches à l'origine des OIBs, le carbone pourrait aussi être recombinaé sous la forme de carbure  $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$ . La formation de diamant implique une quantité de Fe métal très faible, et ce, même dans le cas où la concentration en carbone est élevée : 0,5% pds pour une concentration en carbone de 500 ppm et 0,05% pds pour une concentration de 50 ppm, soit des concentrations inférieures à 1% pds prédit par Frost et al (2004). La formation de diamant nécessiterait donc que le carbone et le Fe métal soient isolés l'un de l'autre.



**Figure I.9 :** Système Fe-C en fonction de la fraction de Fe métal (en poids %) et de carbone (ppm) contenus dans le manteau inférieur (Dasgupta et Hirschmann, 2010). En pointillé est représentée la composition des sources des MORBs montrant la possibilité d'avoir une dissolution de carbone dans un alliage Fe-Ni (zone grisée claire) pour cette composition. La composition du manteau à l'origine de la formation des OIBs (flèche) correspond à la formation d'un alliage  $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$  + Fe-Ni avec du carbone dissous (zone blanche). La composition nécessaire pour avoir présence de diamant et d'un alliage  $(\text{Fe,Ni})_7\text{C}_3$  est figurée en gris foncé.

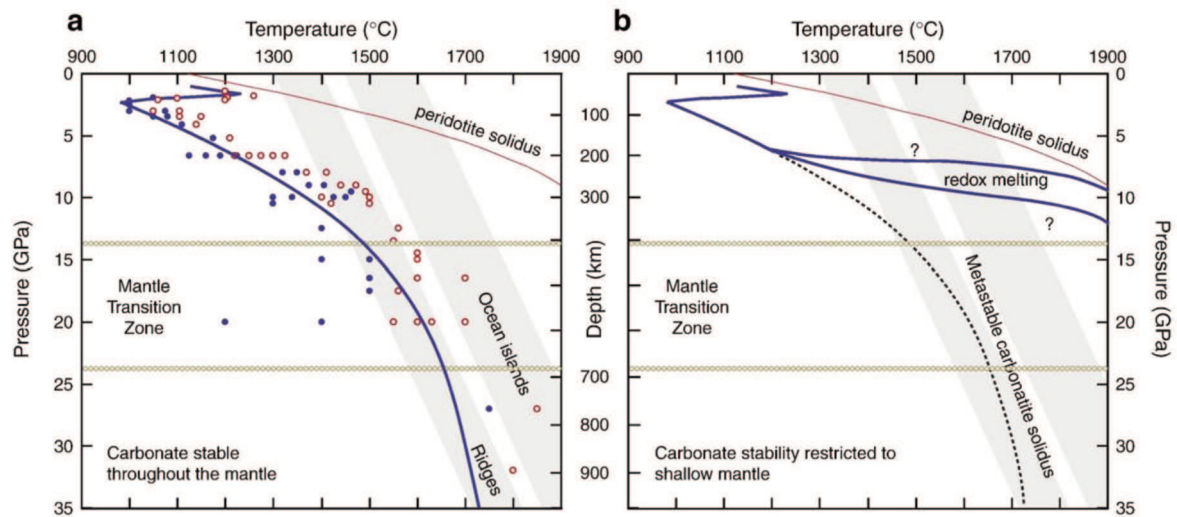
## EN RÉSUMÉ

Si la possibilité d'avoir entrainement des carbonates jusqu'au manteau inférieur semble être de plus en plus acceptée, la stabilité de ces carbonates par rapport à la décarbonatation, la fusion partielle ou encore la réduction du carbone en diamants, est encore peu connue. Bien que les phases carbonatées, en particulier la magnésite, semblent rester thermodynamiquement stables lors de la subduction dans le manteau supérieur et inférieur, la nature de la phase porteuse de carbone dans le manteau inférieur dépend principalement des conditions d'oxydoréduction. Si ces dernières sont régies par les réactions d'oxydation et de réduction du fer, alors le carbone devrait être progressivement réduit au cours de la subduction (Wood et al., 1996). Ainsi les phases porteuses de carbone oxydé seraient restreintes à la partie supérieure du manteau ainsi qu'aux zones localement oxydées telles que les zones de subduction. Pour une quantité de carbone élevée, la fugacité d'oxygène du manteau inférieur devrait en contrepartie dépendre des réactions d'oxydoréduction du carbone lui-même (Dasgupta et Hirschmann, 2010). Nos connaissances actuelles concernant les conditions d'oxydoréduction du manteau inférieur ne nous permettent donc pas de conclure de manière définitive sur la nature exacte de la phase porteuse de carbone dans le manteau terrestre. Le premier objectif de cette thèse est d'apporter de nouveaux éléments sur la stabilité des carbonates dans des conditions de pression et température allant jusqu'à 105 GPa - 3000K, recouvrant ainsi la majeure partie des conditions de pressions et températures du manteau inférieur. Devant l'importance des réactions d'oxydoréduction impliquant le fer dans le manteau, ce travail est notamment étendu à une solution solide magnésite-sidérite ainsi qu'à d'autres phases porteuses de fer.

## II.4) REMONTÉE DU CARBONE VERS LA SURFACE

Comme décrit en partie I.2, la majeure partie du carbone rejetée vers l'atmosphère l'est via le volcanisme sous la forme de  $\text{CO}_2$ . Du fait de son comportement en temps qu'élément incompatible dans un système magmatique, le dégazage du carbone depuis la Terre interne est directement lié au mode de formation et d'extraction des magmas. La profondeur de fusion partielle donnant lieu à un magma riche en  $\text{CO}_2$  va dépendre de l'état d'oxydoréduction sous lequel le carbone est stocké. La figure I.10 représente les solidus mesurés de manière expérimentale pour (a) une péridotite carbonatée anhydre, donc porteuse de carbone oxydé, et (b) un manteau riche en carbone réduit (d'après Dasgupta et Hirschmann, 2010).

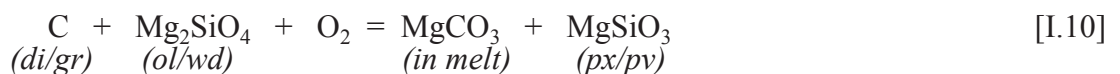




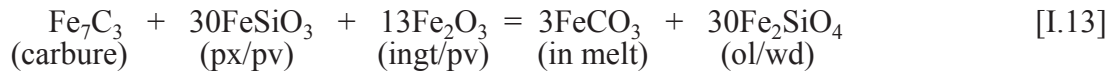
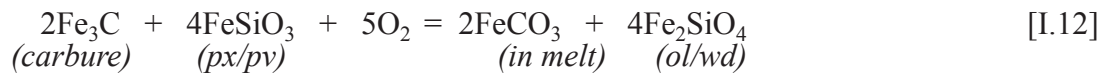
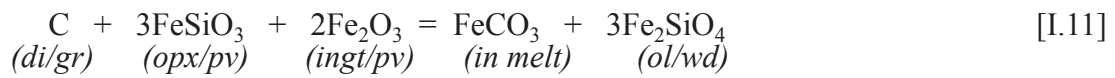
**Figure I.10 :** Solidus d'une péridotite carbonatée anhydre (a) et d'un manteau riche en C réduit (b) en fonction de la pression et de la température. (Dasgupta et Hirschmann 2010)

Dans le premier cas de figure (I.10a), le carbone est présent sous sa forme oxydée dans le manteau. Lors de la remontée du matériel au niveau des rides océaniques, la fusion partielle aura lieu à partir de 300-330 km de profondeur. La courbe de solidus est parallèle au géotherme mantellique au niveau des rides océaniques et ce depuis le manteau inférieur jusqu'à la zone de transition (Ghosh et al., 2009; Litasov et Ohtani, 2009). La fusion partielle peut donc avoir lieu depuis le manteau inférieur de manière continue, mais en faible quantité (~0,01 – 0,02 % pds de magma carbonatitique (Dasgupta et Hirschmann, 2006, 2007, 2010 ; Hirschmann et Dasgupta, 2009) . Le géotherme mantellique correspondant aux îles océaniques est quant à lui plus élevé en température (d'environ 200°C). La fusion partielle sera alors un peu plus importante, formant environ 0,03-0,46 % pds de magma carbonatitique pour des profondeurs allant au-delà de la zone de transition (Hirschmann et Dasgupta, 2009).

Dans le cas où le manteau est trop réduit en profondeur pour permettre la stabilité des carbonates tels que la magnésite, le carbone y est stocké sous la forme de carbone réduit ce qui modifie la courbe de fusion partielle (Figure I.10b). Au niveau des rides océaniques, le matériel mantellique est oxydé au fur et à mesure de sa remontée, si bien que la fusion partielle se produira dans les zones mantelliques marquées par un changement d'état d'oxydoréduction du carbone, c'est-à-dire lors de son passage sous la forme oxydée. Plusieurs réactions, impliquant le carbone sous la forme de diamant ou sous la forme de carbure, peuvent avoir lieu :







Les profondeurs où se produisent ces différentes réactions sont cependant encore mal connues. La fusion selon les réactions [10-13] pourra se faire seulement dans le cas où le carbone reste réduit jusqu'à de faibles profondeurs au cours de son ascension. Ce type de réaction forme alors, non pas un magma carbonatitique, mais un «magma silicaté carbonaté », libérant une quantité de carbone moins importante.

Dans le premier cas correspondant à la formation d'un magma carbonatitique, le temps de résidence du carbone dans le manteau est estimé à environ 1 Ga (Dasgupta et Hirschmann, 2006). Dans le second scénario avec production de magma silicaté carbonaté, le temps de résidence sera beaucoup plus long et peut atteindre l'âge de la Terre (Dasgupta et Hirschmann, 2010).

Remarque : La limite noyau-manteau pourrait, elle aussi, représenter une zone à fort gradient d'oxydoréduction, où le noyau est très réduit et le manteau inférieur plus oxydé. La formation de magma silicaté carbonaté dense pourrait alors contribuer à la formation d'une zone à faible vitesse telle qu'observée par la sismologie (ultra-low velocity zone ULVZ) (Williams et Garnero, 1996; Rost et al., 2006).

### III EVOLUTION DU CYCLE DU CARBONE

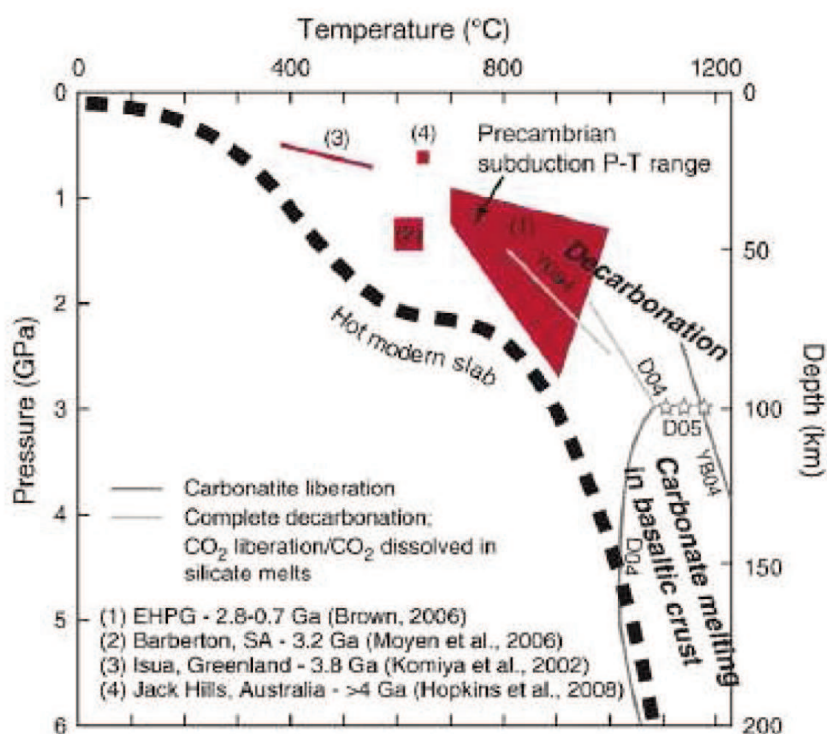
En faisant l'hypothèse d'un flux de dégazage mantellique constant (de  $1,8 \times 10^{12}$  mol/an), Sano et Williams (1996) ont estimé la quantité de carbone dégazé au cours de ces 4,55 derniers milliards d'année à  $8,3 \times 10^{21}$  mol. Cette quantité étant proche de la quantité de carbone actuellement présente à la surface de la Terre ( $7$  à  $8,5 \times 10^{21}$  mol selon Zhang et Zindler, 1993 ; Hayes et Waldbauer, 2006), ils proposent alors un modèle où le carbone est dégazé de manière continue au cours de l'histoire de la planète. Pourtant, bien que ce sujet soit encore actuellement débattu, les différents modèles sur l'évolution de l'atmosphère terrestre tendent à favoriser un dégazage dit « catastrophique » dans les premiers stades de l'histoire de la Terre (Hamano et Ozima, 1978; Staudacher et Allegre, 1982). Javoy (1982) suggère un dégazage presque complet du carbone mantellique dans l'atmosphère primitive jusqu'à ce que la précipitation des carbonates permette de piéger le carbone atmosphérique et de ré-équilibrer les deux réservoirs (surface et interne). Catling et al. (2001) estiment cependant la quantité de

carbone dégazé par les bombardements météoriques intenses entre 4,4 et 3,8 Ga à seulement environ  $1 \times 10^{21}$  mol, une majeure partie du carbone primitif serait donc encore présent dans le manteau après 3,8 Ga.

Dans le cas où ce dégazage intense aurait eu lieu avant l'impact géant à l'origine de la formation de la Lune, l'atmosphère primitive aurait été perdue dans l'espace (Genda et Abe, 2003). Le carbone primitif a pu être préservé sur/dans la Terre seulement si (1) l'océan magmatique (couche fondue de l'ordre de 1000 km présente en surface de la protoplanète lors de son accréation du fait des nombreuses collisions avec des corps planétaires) a été saturé en carbone réduit sous la forme de graphite, diamant, carbure ou alliage qui sont des phases très réfractaires (Hirschmann et Dasgupta, 2009); (2) la cristallisation fractionnée de l'océan magmatique a été peu efficace laissant alors du liquide silicaté riche en carbone présent dans l'océan magmatique (Dasgupta et Hirschmann, 2010) ; (3) enfin si la formation du noyau intervient avant le dégazage de l'atmosphère, ce processus peut piéger une partie du carbone primitif sous la forme d'alliage ( $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}$ ) (e.g. McDonough et Sun, 1995 ; McDonough, 2003; Huang et al., 2005 Dasgupta et Walker, 2008).

La masse de carbone actuelle de la surface de la Terre étant significativement inférieure à la masse de carbone dans le manteau, ce dernier devrait représenter le réservoir le plus important de carbone (Marty et Jambon, 1987). Il y aurait donc eu réinjection de carbone dans le manteau au cours des temps géologiques. Le recyclage du carbone a pu se faire de manière progressive et continue au cours de l'histoire de la planète. Cependant, Sleep et Zahnle (2001) suggèrent un recyclage rapide à l'Hadéen (4,56 - 3.8 Ga) suite à la cristallisation de l'océan magmatique, ce recyclage se faisant par la subduction d'ophicarbonates\* ayant préalablement piégé du  $\text{CO}_2$  atmosphérique au cours de leur formation. Avec une plus grande production de chaleur au Précambrien, la température du manteau terrestre devrait être bien plus vigoureuse, et la convection mantellique devait être plus rapide. Ainsi, le recyclage du carbone devait être plus efficace qu'actuellement (Zhang et Zindler, 1993). Les observations faites sur des roches datant de l'Hadéen montrent en effet un chemin P-T des plaques subduites témoignant d'un passage à de plus hautes températures que celles observées actuellement (Komiya et al., 2002; Moyen et al., 2006 ; Hopkins et al., 2008) (Figure I.11).

*\* Ophicarbonates : ce sont des roches formées le long des zones de fractures des rides médio-océaniques, généralement observées dans les massifs ophiolitiques. Il s'agit de brèches formées de fragments de serpentinite et de pellet micritique dans un ciment de calcite. Les ophicarbonates sont donc des roches hydratées et carbonatées.*



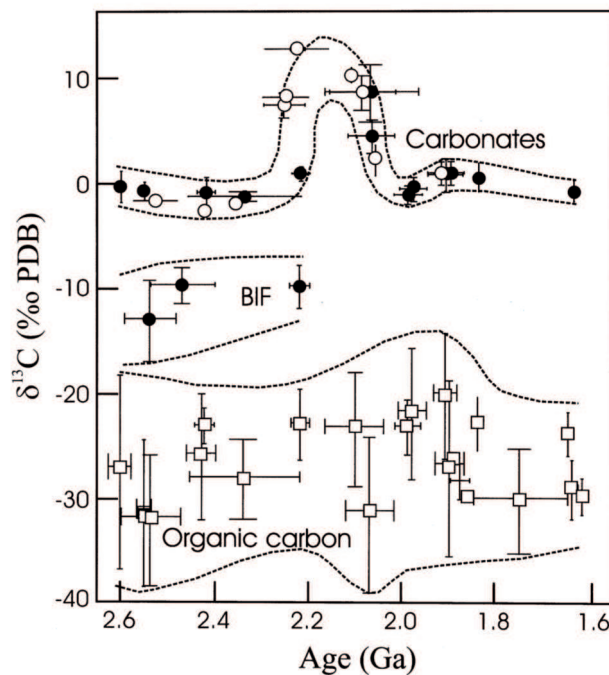
**Figure I.11 :** Comparaison des chemins P-T des plaques lithosphériques en subduction lors du Précambrien (1, 2, 3 et 4) et des courbe de décarbonatation (1) EHPG fait référence au faciès métamorphique “eclogite high pressure granulite” datant de 2,7 à 0,8 Ga (Brown, 2006); (2) et (3) sont des données provenant du site Isua datant de l’Hadéen et l’Archéen (Komiya et al., 2002), Barberton (Moyen et al., 2006) et (4) correspond à des analyses d’inclusions dans des zircons de Jack-Hills datant de 4 Ga (Hopkins et al., 2008). La courbe «Hot modern slab » fait référence à une moyenne des trajets P-T des subductions des Cascades et Mexique (Syracuse et al., 2010). D’après Dasgupta et Hirschmann (2010).

Un tel chemin P-T (1, 2, 3 et 4 sur la figure I.11) implique une décarbonatation de la plaque subduite (Yaxley et Green, 1994 ; Dasgupta et al., 2004) ou encore la fusion de cette même plaque (Dasgupta et al., 2004; Yaxley et Brey, 2004). Auquel cas, le recyclage du carbone peut seulement se faire dans la partie superficielle du manteau. Avec le refroidissement de la planète, les chemins P-T actuels présentent des gradients plus faibles permettant la subduction de carbone oxydé à des profondeurs de plus en plus importantes (courbe notée «hot modern slab» sur la figure I.11.).

Si le carbone subduit était à l’état réduit sous la forme de carbone organique par exemple, il est possible que ce dernier résiste à la fusion et soit recyclé plus en profondeur et ce dès le début de l’histoire de la Terre. Les données isotopiques du carbone obtenues sur des sédiments datant de l’Archéen semblent d’ailleurs indiquer que près de 14% du carbone recyclé l’était sous la forme de carbone organique (Shields et Veizer, 2002 ; Nakamura et Kato, 2004; Hayes et Waldbauer, 2006).

Les *black shales* sont des sédiments communs de l'Archéen et du Protérozoïque (Condie, 2001). Ils représentent alors une source de carbone supplémentaire à celui apporté par les ophicarbonates. Cependant, l'anomalie isotopique des *black shales* est très basse ( $\delta^{13}\text{C} \sim -30 \pm 10 \text{ ‰}$ , d'après Strauss et Moore (1992), alors que l'anomalie isotopique du manteau reste plus élevée ( $\delta^{13}\text{C} \sim -5 \text{ ‰}$ , Deines, 2002). Si les *black shales* ont pu être recyclés dans le manteau, ils ne peuvent représenter qu'une faible quantité de carbone injecté et n'ont vraisemblablement pas affecté l'anomalie isotopique du manteau.

L'apparition de la vie sur Terre au cours de l'Hadéen, puis sa forte expansion au cours du protérozoïque (2,5 - 0,54 Ga), a eu deux effets principaux sur l'évolution du cycle du carbone. Les sédiments actuels étant biogènes, l'évolution de la vie sur Terre s'accompagne d'une plus grande production de carbonates, et ce dès le début du Mésozoïque (245 - 65 Ma) (Zhang et Zindler, 1993). Avec l'apparition de la photosynthèse il y a environ 2,8 Ga, l'atmosphère terrestre devint ensuite de plus en plus oxydée entraînant un changement isotopique du carbone organique (Karhu et Holland, 1996; Melezhik et al., 1999; Summons et al., 1999). Comme le montre la figure I.12, le  $\delta^{13}\text{C}$  des sédiments devenu alors de plus en plus enrichi, peut atteindre + 10 ‰ lors de l'apparition de la photosynthèse.



**Figure I. 12 :** Composition isotopiques du carbone au cours du temps. Dans le cas des carbonates (ronds blancs)  $\delta^{13}\text{C}$  qui est resté proche de 0 ‰ au cours du temps, a subi une forte variation vers des valeurs positive vers 2,2 - 2 Ga. Dans le cas de la matière organique (carrés),  $\delta^{13}\text{C}$  est resté relativement constant à environ -25 ‰. La composition isotopique des dépôts de fer rubanés (banded iron formation : BIF) (ronds noirs) est aussi restée constante à environ -10 ‰. D'après Holland (2002).

Enfin, à partir de 800 Ma, âge correspondant aux plus anciennes roches indiquant un chemin P-T de subduction proche du chemin actuel (Maruyama et al., 1996), le recyclage du carbone dans le manteau profond se ferait tel qu'à l'actuel.

#### IV LES QUESTIONS EN SUSPENS :

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre d'introduction, il reste de nombreuses questions en suspens concernant le cycle géodynamique du carbone. Parmi les questions encore à résoudre. Je vais me concentrer sur trois grands points :

(1) Dans un premier temps, je m'intéresserai au devenir des phases carbonatées entrant en subduction. De nombreuses études sur les pôles calcique et magnésien ont d'ores et déjà été faites mais généralement pour des pressions inférieures à 50 GPa (e.g. Biellmann et al., 1993; Martinez et al., 1996; Shirasaka et al., 2002 ; Ono et al., 2005a ; Ono et al., 2007). Seules quelques études sur le pôle magnésien des carbonates ont été effectuées à très haute-pression (allant jusqu'à 115 GPa, e.g. Fiquet et al., 2002; Isshiki et al., 2004). Ces dernières études ont permis de mettre évidence de nouvelles phases de haute pression. Cependant ces observations semblent être en désaccord avec les prédictions par les études théoriques, tel que les calculs *ab-initio* de Oganov et al (2006; 2008) ou Panero et Kabbes (2008). Au sein même de ces différentes études théoriques, il existe de nombreux désaccords quant au diagramme de phase des carbonates, et la nature des phases de haute pression. Nous avons donc choisi d'étudier le diagramme de phase des carbonates ainsi que leur stabilité par rapport à la décarbonatation pour des pressions allant jusqu'à 105 GPa.

(2) Le deuxième point de notre étude concerne l'effet de la présence de fer sur la stabilité des carbonates. En effet, le fer est un élément important du manteau terrestre avec une teneur de 8 % pds. Il est présent principalement sous la forme de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  dans le manteau supérieur et  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ ,  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  dans le manteau inférieur (e.g. Frost et al., 2004). Nous avons donc choisi d'étudier la solution solide Fe-Mg des carbonates (sidérite-magnésite), qui existe naturellement à la surface.

(3) Enfin le dernier point concerne l'état d'oxydoréduction du carbone dans les conditions mantelliques. Ce dernier point est particulièrement mal connu. L'état d'oxydoréduction du manteau de même que la nature de la phase carbonée stable à des conditions de pression, température et oxydoréduction données sont encore mal connus voir inconnus. A la surface de la planète, le carbone est présent principalement sous la forme oxydée (les carbonates par exemple) mais aussi sous la forme réduite (la matière organique). Le carbone émis vers la surface, l'est aussi sous les deux états : la phase oxydée est principalement sous la forme de  $\text{CO}_2$ , et la phase réduite sous la forme de diamant. Cependant, pour certains diamants, les études isotopiques (du C, N, O) montrent la signature de carbonates, démontrant ainsi la possibilité d'avoir

une conversion de carbone oxydé en carbone réduit dans le manteau (e.g. Cartigny, 2005; Stachel et al., 2005). Enfin, certains diamants provenant du manteau supérieur mais aussi du manteau inférieur présentent des inclusions carbonatées, suggérant alors la possibilité d'avoir coexistence des deux états d'oxydoréduction du carbone. Dans notre étude, nous allons étudier les mécanismes de formations de diamants profonds, et ce en fonction de la teneur en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  de nos échantillons.

Les échantillons naturels présents à la surface proviennent généralement de la partie superficielle du manteau ou tout au plus de quelques centaines de kilomètres de profondeur (140-200km, Stachel et al.2005). Du fait de la rareté d'échantillons provenant du manteau inférieur, l'étude du cycle profond du carbone ne peut se faire que par des études théoriques ou expérimentales. Dans le travail de thèse présenté ici nous choisissons une approche expérimentale, utilisant des cellules à enclumes de diamant afin de synthétiser les échantillons dans les conditions P-T du manteau inférieur. Comme nous allons le voir dans le chapitre 2, les échantillons seront caractérisés *in situ*, par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman dans les conditions du manteau inférieur, mais aussi *ex situ* après équilibre aux conditions ambiantes par microscopies en transmission lorsque les échantillons peuvent être récupérés à pression-température ambiante.



## **CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET ANALYTIQUES**



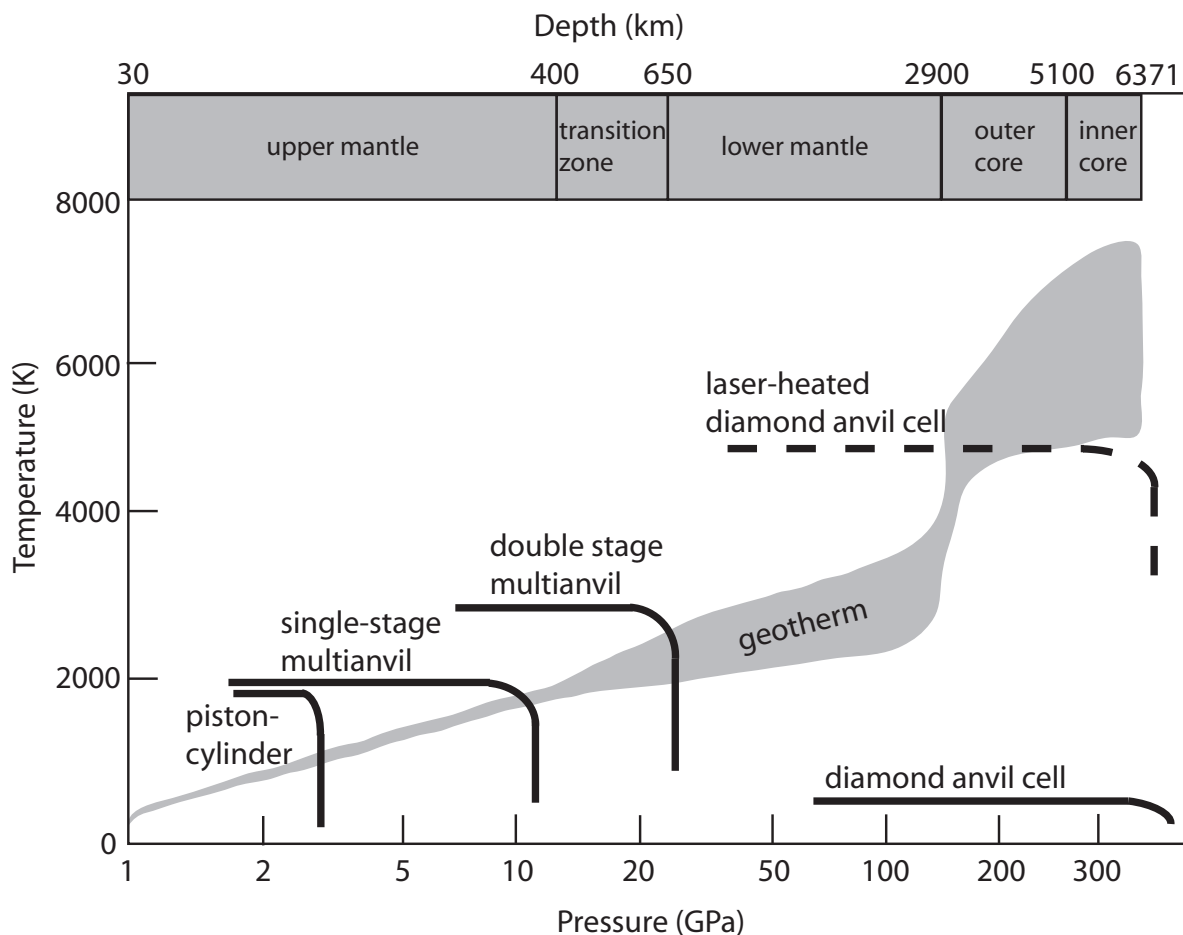


Le travail expérimental présenté dans cette étude se fait en deux étapes principales : la synthèse d'échantillons à haute pression et haute température s'accompagnant d'analyses dites « *in situ* », c'est-à-dire d'analyses de l'échantillon dans les conditions de pression et de température de la transformation. Il s'agit d'analyses par diffraction de rayons X nécessitant pour ce type d'échantillons d'avoir un faisceau focalisé et intense de rayons X, notamment disponible sur une source synchrotron, et d'analyses par microspectroscopie Raman qui peuvent se faire en laboratoire. D'autre part, des l'analyses *ex situ* ont été effectuées lorsque l'échantillon est trempé aux conditions de pression et température ambiantes : après préparation de l'échantillon utilisant un faisceau d'ions focalisés (focused ion beam, FIB), il est analysé par microscopie électronique en transmission et microscopie en transmission de rayons X. Chacune de ces étapes est décrite dans ce chapitre.

## I MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

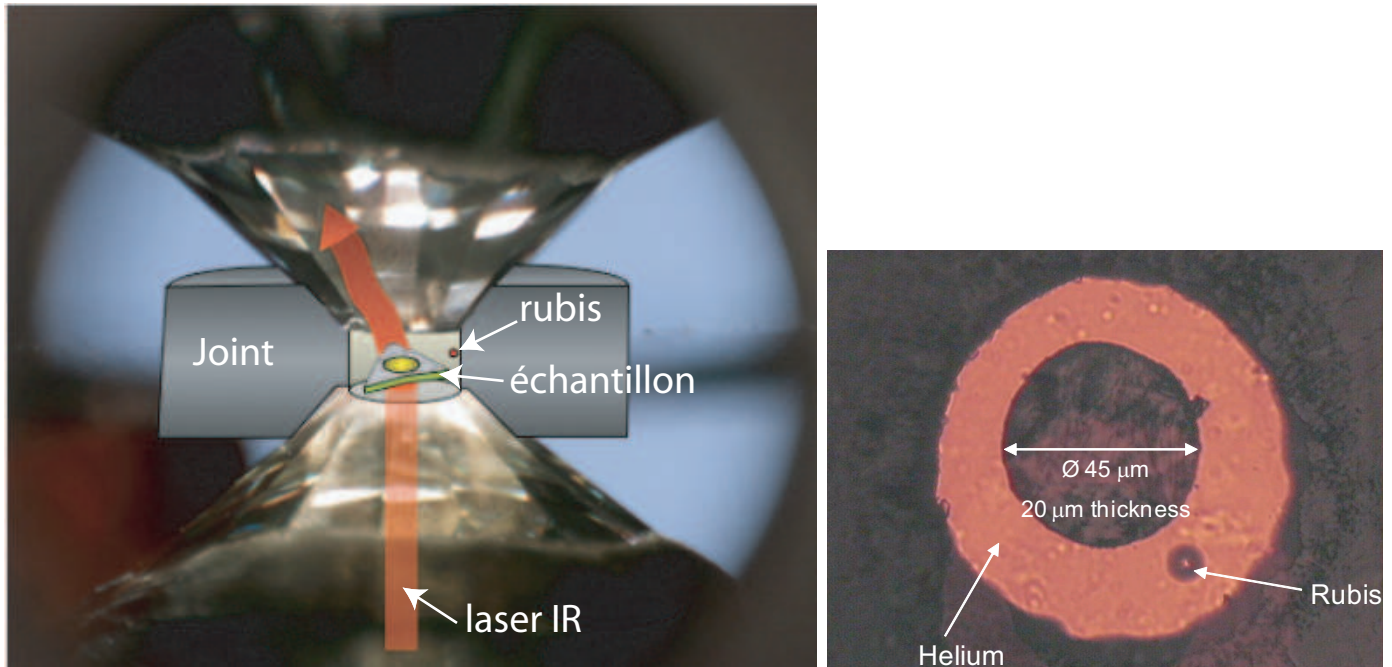
### I.1) CELLULE À ENCLUMES DE DIAMANTS

Il existe de nombreuses presses permettant de générer de hautes pressions, chacune ayant un domaine de pression et température caractéristique, ainsi que des méthodes analytiques associées les plus appropriées. Les cellules enclumes de diamants (CED) sont les seules presses permettant d'obtenir de manière statique des conditions pression et température correspondant à l'ensemble du manteau terrestre jusqu'à l'interface du noyau-manteau (Figure II.1). Ainsi nous avons privilégié cet outil pour mener les expériences développées au cours de ce travail de thèse.



**Figure II.1 :** Champs d'étude des différentes presses généralement utilisées pour l'étude de la Terre interne. La cellule à enclume de diamant combinée au chauffage laser est la seule méthode de haute pression permettant de couvrir l'ensemble des conditions de pression et de température du manteau terrestre.

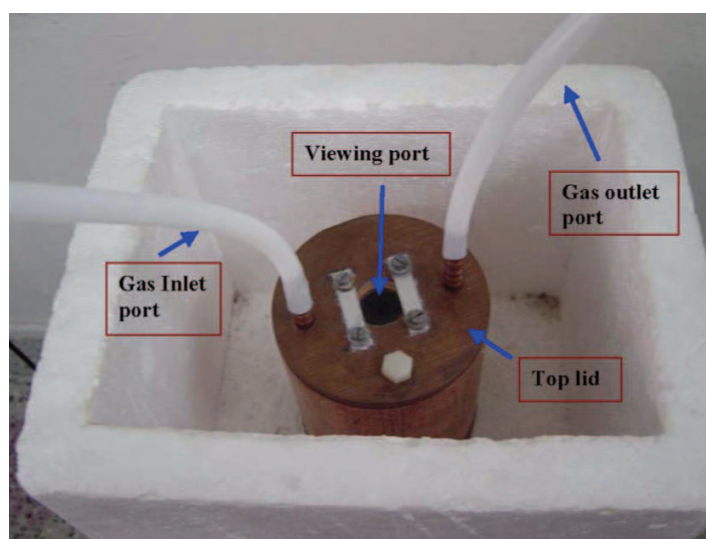
Un inconvénient dans l'utilisation de CED réside dans le fait que l'échantillon est de très faible volume (de l'ordre de  $0,1 \text{ mm}^3$ ). Néanmoins l'avantage de l'utilisation de diamants est que ces derniers sont transparents sur une large gamme de fréquence (allant de l'infrarouge aux rayons X et gamma) permettant ainsi le chauffage de l'échantillon par laser infrarouge et la possibilité de pouvoir faire des analyses de manière *in situ* au sein même de la cellule, et ce pendant la synthèse expérimentale.



**Figure II.2 :** à gauche : Schéma d'une cellule à enclumes en diamant chauffée par laser (Laser-Heated Diamond-Anvil-Cell, LHDAC) permettant de reproduire les conditions pression et température du manteau terrestre. L'échantillon est placé au centre du joint avec un grain de rubis. Source : Gillet P. à droite : Photo de l'intérieur d'un joint avec un échantillon et un rubis, où l'hélium est le milieu transmetteur de pression. Source : modifiée d'après Farber et al. (2006).

Le principe de la CED est relativement simple. Elle est composée de deux diamants identiques taillés en pointe rectifiée appelée « tablette ». L'un sera placé sur un piston coulissant et l'autre sur un cylindre fixe. Sachant que la pression dépend de la surface sur laquelle une force est appliquée, le choix de la taille des tablettes se fait en fonction de la pression de travail désirée. Afin d'atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa nous avons utilisé des tablettes de  $200 \mu\text{m}$  de diamètre, tandis que pour atteindre des pressions de 100 GPa nous avons dû utiliser des tablettes de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre. Placé entre ces deux diamants, un joint métallique percé au centre sert de « chambre expérimentale » permettant de passer d'une compression uniaxiale à une compression hydrostatique par l'ajout d'une contrainte radiale. Les joints utilisés sont en rhénium, matériau inerte chimiquement et résistant aux contraintes de cisaillement et aux hautes températures. Le joint est préalablement indenté entre les diamants ce qui lui offre une meilleure résistance et permet aussi de stabiliser la géométrie de la chambre expérimentale, puis il est percé au centre de l'empreinte par électroérosion avec un diamètre d'environ  $1/3$  de celui des tablettes des diamants.

L'échantillon est placé à l'intérieur, au sein d'un milieu transmetteur de pression qui permet lui aussi de passer d'une pression uniaxiale à une pression quasi hydrostatique (Figure II.2). On utilise généralement des gaz rares qui ne réagissent pas avec l'échantillon à haute température et dont les modules d'incompressibilité et de cisaillement sont très faibles : c'est le cas par exemple du néon. Le chargement en gaz a été fait 1) en utilisant un compresseur afin de charger le gaz liquéfié à température ambiante, ce type de chargement est disponible à l'IMPMC ; 2) en utilisant le principe du chargement cryogénique où la cellule (ou simplement une partie de la cellule) est immergée dans le CO<sub>2</sub> liquéfié à basse température. Pour cela, la cellule est placée dans une étuve en cuivre où le CO<sub>2</sub> circule, qui est elle-même placée dans un bac remplie d'azote liquide. (figure II.3) Ce système ne fonctionne donc que pour le chargement en gaz dont la température de condensation est supérieure à celle de l'azote liquide. Ce type de chargement adapté au cellule Mao est décrit par Sekar et al (2008).



**Figure II.3 :** Principe de chargement cryogénique d'une CED. La CED se trouve à l'intérieur de la chambre en cuivre qui est elle-même placée à l'intérieur d'un bac thermoplastique remplie d'azote liquide.

La haute pression est atteinte en refermant la cellule, par poussée du piston sur le cylindre. Les diamants étant le matériau le moins déformable, il va déformer le joint en réduisant le volume de la chambre expérimentale permettant ainsi de transmettre la force appliquée à l'échantillon. Les cellules utilisées dans cette thèse étaient de type Mao et Chervin (Chervin et al 1995). La compression sur une cellule de type Mao se fait à l'aide de vis manœuvrées à la main, alors que pour une cellule de type Chervin c'est une membrane dilatée par une pression d'hélium qui vient presser le piston.

## I.2) LA MESURE DE LA PRESSION

La pression exercée sur l'échantillon est mesurée à l'aide d'un cristal de rubis dopé en Cr

(environ 3000 ppm). Ce rubis d'environ 5 µm de diamètre est lui aussi placé à l'intérieur de la chambre expérimentale avec l'échantillon (e.g. Mao et al. Chervin et al., 2002). La mesure de la pression se fait alors à l'aide d'un spectromètre en observant la bande de fluorescence R1 du rubis excité par un faisceau Laser. La mesure de la longueur d'onde de fluorescence (R1) d'un cristal de rubis est fonction de la pression exercée sur ce cristal selon la loi :

$$P = \frac{A}{B} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B \right] - 1 \right\} \quad [\text{II.1}]$$

où P est la pression en mégabars,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la vibration de la bande R1 du rubis, A = 19,04 Mbar et B = 7,665 (Mao et al., 1986). Cette mesure a cependant une précision limitée. En plus d'une erreur sur la calibration, la pression à l'intérieur de la chambre de compression peut varier de quelques GPa lorsque les conditions ne sont pas parfaitement hydrostatiques. Elle sera généralement plus faible au bord du joint qu'au centre de la tablette. Le rubis étant généralement placé sur le bord de la chambre de pression, la pression est alors sous-estimée. De plus, lors du chauffage laser, une pression thermique s'ajoute sur l'échantillon si la relaxation du milieu environnant resté froid est incomplète (Fiquet et al., 1996; Andraut et al., 1998). Afin de contraindre cette incertitude, il est possible d'utiliser un calibrant de pression interne. Il s'agit de matériaux dont les paramètres thermodynamiques comme l'incompressibilité et le coefficient de dilatation thermique sont connus. L'or mélangé avec l'échantillon est parfois utilisé comme calibrant, tout comme le milieu transmetteur de pression (e.g. néon) ou encore une phase cristalline de l'échantillon. Ainsi l'équation d'état de Birch et Murnaghan (c.f. II. 3) modifiée permet de calculer la pression exercée sur ces matériaux en fonction de leurs volumes de maille mesurés par diffraction des rayons X.

### I.3) CHAUFFAGE LASER

Afin de reproduire les conditions mantelliques en laboratoire, il est nécessaire de chauffer l'échantillon disposé dans la cellule. Il existe de nombreux types de chauffage adaptés aux CED (voir figure 1). Il peut s'agir de fours résistifs dits « externes » puisqu'ils se trouvent à l'extérieur de la zone sous pression. Ce type de chauffage permet d'obtenir des températures allant seulement jusqu'à 1100°C uniquement si la cellule est maintenue sous vide ou gaz inerte. Pour atteindre des températures supérieures, il est nécessaire d'utiliser des lasers infrarouges de type YAG ou CO<sub>2</sub>, permettant d'atteindre plusieurs milliers de degrés. Durant ce travail de thèse, nous avons privilégié ce dernier type de chauffage permettant de couvrir les conditions de température du manteau inférieur (1500 – 4000K).

Le chauffage laser repose sur une des propriétés physiques du diamant. Ce dernier étant un matériau transparent aux longueurs d'ondes de l'infrarouge, on peut alors focaliser le laser directement sur l'échantillon réduisant ainsi le « point de chauffe » à seulement quelques dizaines de microns de diamètre. Afin de limiter les gradients de température à l'intérieur

de la chambre de compression, nous utilisons simultanément deux lasers : l'un du côté du piston, l'autre du côté du cylindre de la cellule. Ce dispositif est disponible au sein de notre laboratoire à l'IMPMC ainsi que sur la ligne de haute pression ID27 du synchrotron « European Synchrotron Radiation Facility » (ESRF) (Grenoble) où les analyses en diffraction X ont été effectuées (Fiquet et Andrault, 1999; Andrault et Fiquet, 2001) (cf. Figure II.4). Le choix de la longueur d'onde se fait en fonction de des propriétés d'absorption de l'échantillon. Nous avons utilisé des lasers YAG de longueur d'onde de 1,064  $\mu\text{m}$  permettant de chauffer des échantillons par ailleurs comprimés à plus de 50 GPa. Ce type de chauffage nécessite la présence d'éléments absorbants dans le domaine des fréquences du laser YAG : c'est le cas de nombreux métaux et ions métalliques (ex. Dans le cas d'échantillon non absorbant), on peut mélanger l'échantillon à un matériau absorbant comme le noir de platine (Pt de granulométrie très fine) qui ne réagit pas avec l'échantillon. Le milieu transmetteur de pression permet d'isoler thermiquement l'échantillon des diamants qui sont très bons conducteurs de la chaleur. A l'arrêt du laser, la température de l'échantillon est très rapidement réduite à température ambiante par évacuation de la chaleur par les diamants et par le fait que l'inertie thermique de toutes petites masses est faible. On parle alors de « trempe » de l'échantillon.

#### I.4) LA MESURE DE LA TEMPÉRATURE

La mesure de la température se fait par spectro-radiométrie (Bassett et Weathers, 1986; Shen et al., 2001; Benedetti et Loubeyre, 2004) en analysant la longueur d'onde émise par l'échantillon lorsqu'il est chauffé. L'échantillon peut être considéré comme un corps gris absorbant le rayonnement infrarouge des lasers et réémettant l'énergie accumulée suivant l'équation de Planck :

$$I(\lambda, T) = 2\pi C^2 h \varepsilon \lambda^{-5} [\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1]^{-1} \quad [\text{II.2}]$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $h$  est la constante de Planck,  $\varepsilon$  l'émissivité de l'échantillon,  $k$  la constante de Boltzmann et  $\lambda$  la longueur d'onde.

En utilisant l'approximation de Wien on obtient :

$$I(\lambda, T) = 2\pi C^2 h \varepsilon \lambda^{-5} [\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right)] \quad [\text{II.3}]$$

Cette dernière approximation permet d'obtenir une équation linéaire en fonction de l'inverse de la température.

L'intensité normalisée s'écrit:

$$J = \ln\left(\frac{I\lambda}{2\pi C^2 h}\right) \quad [\text{II.4}]$$

Combiné avec l'approximation de Wien, on obtient :



$$J = \ln(\varepsilon) - \frac{hc}{k\lambda} T^{-1} \quad [1.5]$$

Cette équation linéaire en température est ajustée à nos données ; ainsi sa pente donne directement la température de l'échantillon. Pour ce type de mesure il est cependant nécessaire de connaître la réponse du système (R). Pour ce faire, une calibration est effectuée en utilisant un fil de tungstène chauffé à une température connue, ou bien à l'aide d'une lampe de calibration.

On obtient alors :

$$R = \frac{I_{exp}}{I_{cal}} \quad [1.6]$$

Où  $I_{exp}$  est l'intensité obtenue sur le spectromètre lorsque l'on chauffe le filament et  $I_{cal}$  l'intensité calculée avec la loi de Planck pour la température du filament. La réponse du système, ou fonction de transfert, dépend de la géométrie et de la nature des éléments optiques utilisés. Afin de s'en affranchir, le spectre mesuré par le spectromètre lors d'une mesure de température sur un échantillon est divisé par la réponse du système. On obtient alors la valeur de la température soit en utilisant l'équation linéaire de l'approximation de Wien, soit en ajustant directement les paramètres de l'équation de Planck non linéaire en température au spectre mesuré.

Le rayonnement thermique de l'échantillon, dans les longueurs d'onde du visible et du proche infra-rouge, est collecté par un objectif réflectif et focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre à détecteur CCD (cf. Figure II.6). Un filtre spatial, placé à l'avant de la fente d'entrée, sélectionne au centre de la zone chauffée, le rayonnement d'une zone circulaire de 3-4  $\mu\text{m}$  de diamètre (avec un grandissement de 8-10 des objectifs.). On s'affranchit ainsi des gradients de température radiaux, qui pourraient biaiser la mesure de température. Le spectre enregistré au niveau du spectromètre est traité en temps réel par le programme Labview. Alternativement, cette mesure de température peut être effectuée sur chacune des faces de l'échantillon et peut se faire en même temps que les acquisitions de diffraction. L'incertitude de la méthode spectro-radiométrique est de l'ordre de  $\pm 100$  K dans la gamme de température 1000-3000 K (Benedetti et Loubeyre, 2004). Compte tenu des fluctuations de température ( $\sim 50$  K) observées durant le chauffage, l'erreur sur la température est donc estimée à  $\pm 150$  K pour la majeure partie de nos mesures.

## II ANALYSES *IN SITU*

### II.1) DIFFRACTION EN DISPERSION D'ANGLE DE RAYONS X

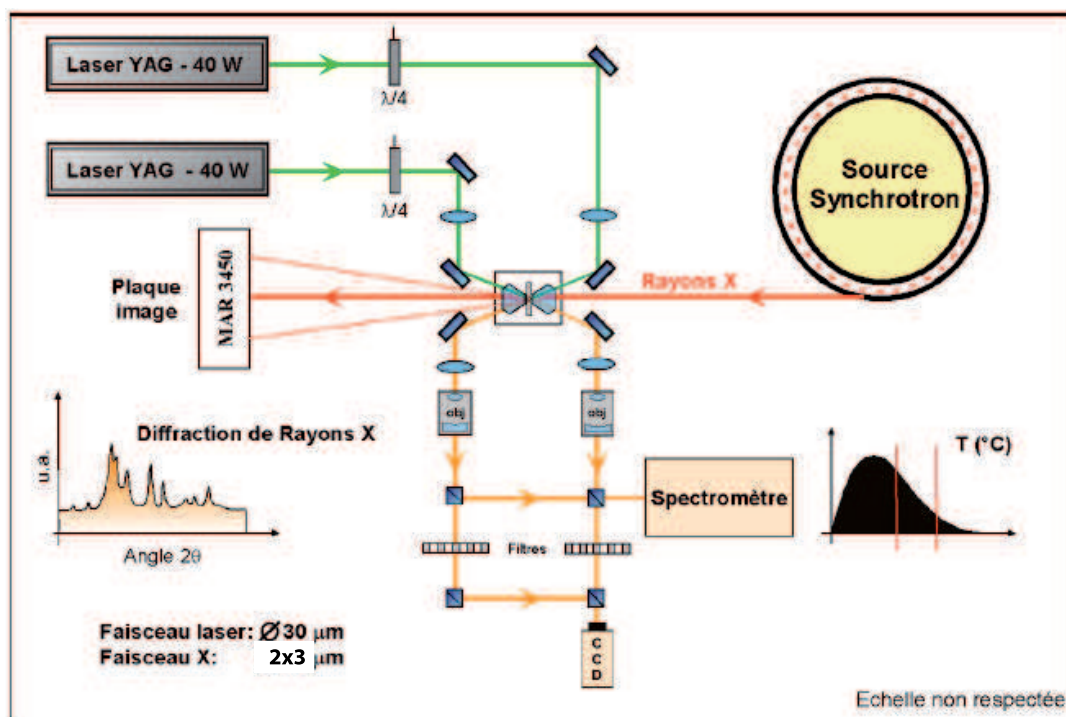
Les diamants étant transparents aux rayons X, il est possible de faire des analyses *in situ* des échantillons à haute pression et haute température. Nous avons effectué les analyses



par diffraction de rayon X (DRX) au synchrotron ESRF sur la ligne ID27. Du fait de la taille micrométrique de l'échantillon, la lumière synchrotron est nécessaire afin d'obtenir un faisceau de haute énergie, focalisé précisément sur l'échantillon dans la cellule. Certaines applications limitées, en particulier la mesure de pression de calibrants internes, peuvent être faites sur des machines de laboratoire. Mais la diffraction X sur des assemblages complexes tels que ceux étudiés dans cette thèse nécessite des synchrotrons puissants dits de troisième génération qui produisent des faisceaux de rayons X durs ayant une cohérence et un flux très élevés (on parle de faisceau de très haute brillance).

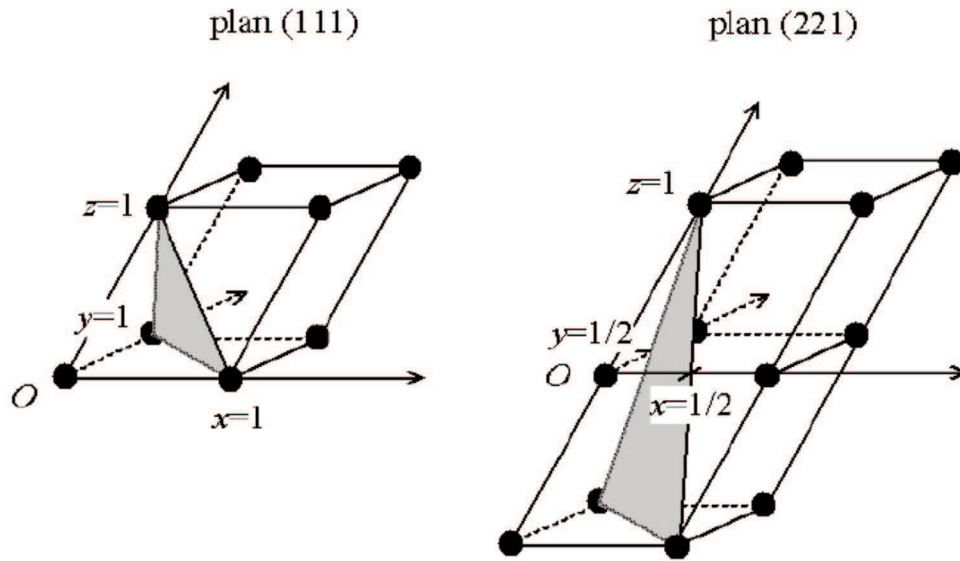
Un faisceau monochromatique est focalisé sur l'échantillon dans le point de chauffage ; le faisceau de rayons X fait environ  $1,8 \times 2,3 \mu\text{m}$  à 33 keV. Il est donc de taille inférieure au point de chauffe permettant d'obtenir des analyses là où la température est maximale et de s'affranchir du gradient radial de température. Le faisceau monochromatique est produit par un monocristal de silicium Si(111) pour lequel nous avons utilisé une longueur d'onde de  $0,3738 \text{ \AA}$ .

Les clichés de diffraction sont enregistrés sur une plaque image MAR 345 ou un détecteur CCD. Les temps d'exposition sont d'environ 60-180 s. Afin d'obtenir un diagramme de diffraction 2D (avec l'intensité en fonction des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  ou des angles  $2\theta$ ), nous avons intégré les clichés de diffraction à l'aide du logiciel Fit2D (Hammersley et al., 1996). Le montage de la ligne ID27 de l'ESRF est décrit en détail par Schultz et al. (2005).



**Figure II.4 :** schéma du montage sur la ligne ID27 à l'ESRF. Ce montage permet l'analyse en DRX simultanée au chauffage laser. Deux lasers YAG sont focalisés sur chacune des faces de l'échantillon dans la CED. La température est mesurée par spectroradiométrie en enregistrant le spectre d'émission thermique de chaque face de l'échantillon. Les spectres de diffraction X sont collectés in situ en dispersion d'angle à l'aide d'une plaque image. Modifié d'après Perrillat (2005)

Un cristal est caractérisé par une structure tri-périodique d'atomes, ions ou de molécules. Il peut être décrit par la juxtaposition de mailles élémentaires caractéristiques du cristal dont la taille et la forme est décrite par 3 vecteurs base  $a$ ,  $b$  et  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  qu'ils forment entre eux. Les nœuds sont les sommets de chaque maille et l'ensemble de ces nœuds forment le « réseau cristallin direct » 3 axes à une distance de l'origine du réseau égale à  $a/h$ ,  $b/k$  et  $c/l$  avec  $h$ ,  $k$  et  $l$  des nombres entiers appelés indices de Miller (Figure II.5). Du fait de la périodicité du réseau, il existe une infinité de plans  $(hkl)$  parallèles et équidistants de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ .



**Figure II.5 :** Schéma d'une maille élémentaire où chaque point noir représente un nœud de la maille. En gris sont représentés les plans réticulaires  $(hkl)$   $[111]$  et  $[221]$ .

La méthode de diffraction des rayons X repose sur la diffusion élastique par un solide monocristallin, polycristallin ou une poudre, d'un faisceau de rayons X incident. Dans certaines conditions, les photons diffusés par différents plans atomiques parallèles interfèrent constructivement entre eux. Cette condition est décrite par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda = n\left(\frac{hc}{E}\right) \quad [\text{II.7}]$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans réticulaires parallèles d'indice de Miller  $h k l$ ,  $2\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette dernière peut être exprimée en fonction de  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $E$  l'énergie du photon X. Pour un cristal donné, les valeurs de  $d_{hkl}$  sont fixes et leur mesures se fait par diffraction dispersive en angle à l'aide d'un faisceau incident monochromatique de sorte que seules certaines valeurs de  $\theta$  correspondant à des plans  $hkl$  en condition de Bragg, donnent lieu à un faisceau diffracté.

## II.2) LE TRAITEMENT DES DONNÉES DE DRX

Les clichés de diffraction X montrent une succession de pics situés à des valeurs discrètes de  $2\theta$  convolués par un bruit de fond continu. Ce bruit de fond résulte de la diffusion Compton due en partie aux diamants ainsi qu'à l'assemblage expérimental que l'on doit tout d'abord soustraire. L'examen attentif des diffractogrammes permet d'identifier les phases en présence. Cette procédure peut parfois être délicate compte tenu des éventuels recouvrements de pics entre les différentes phases présentes au sein de l'échantillon. Pour cette procédure d'indexation des pics, le logiciel « CrystalDiffract® » a été utilisé. Ce logiciel compare les données de diffraction au spectre théorique d'une phase dont on suppose la présence *a priori* au sein de l'assemblage. Dans le cas où les phases sont connues et ont déjà été étudiées, nous pouvons utiliser son équation d'état afin d'obtenir son volume à une pression donnée et donc d'appréhender ses paramètres de mailles. Dans le cas de nos expériences, plusieurs phases n'avaient jamais été observées auparavant. Nous nous sommes donc basés sur des travaux théoriques s'ils existaient, tels que des calculs *ab initio* permettant de prédire les structures cristallines stables pour des pressions et températures données. Il existe aussi plusieurs logiciels permettant d'indexer des clichés de diffraction par dichotomies successives, nous avons retenu le logiciel DICVOL (Boultif et Louer, 1991, 2004). Ce programme permet la recherche de structures (réseau et paramètres de mailles) compatibles avec les raies observées. D'autres programmes, tel que Crystal Craker développé par Kurt Leinenweber, permettent de déterminer le groupe d'espace de la phase.

Une fois les phases présentes déterminées, les diagrammes de diffraction ont été traités à l'aide du logiciel GSAS (Larson et Von Dreele, 1994) permettant ainsi d'affiner les clichés par la méthode d'affinement LeBail. Il s'agit d'une méthode d'affinement global sans paramètres structuraux, où les paramètres de maille et les paramètres de profil de raies sont ajustés par la méthode des moindres carrés. La qualité de l'affinement est contrôlée par le calcul de facteurs de qualité, dont la fonction  $R_{wp}$ . La procédure d'affinement consiste à minimiser la fonction  $R_{wp}$  :

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i [\gamma_i(o) - \gamma_i(c)]^2}{\sum_i w_i [\gamma_i(o)]^2} \quad [\text{II.8}]$$

Où  $\gamma_i(o)$  et  $\gamma_i(c)$  sont les intensités observées et calculées à l'angle  $\theta_i$  et  $w_i$  est la pondération affectée à l'observable  $\gamma_i(o)$  dont  $\sigma_i$  est l'écart-type.

## II.3) L'ÉQUATION D'ÉTAT DE BIRCH-MURNAGHAN

L'équation d'état relie différents paramètres thermodynamique décrivant le système comme la pression (P), la température (T) et le volume spécifique (V) (ou la masse spécifique  $\rho$ ). A l'équilibre :

$$f(P, V, T) = 0 \quad [\text{II.9}]$$

Plusieurs modèles d'équation d'état existent pour des domaines de validité spécifiques en pression et température. Dans le domaine de pression étudié, nous avons choisi de travailler à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan au troisième ordre. Cette équation part de la relation entre l'énergie libre d'Helmholtz, la pression et le volume :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad [\text{II.10}]$$

L'énergie est développée en fonction de la déformation eulérienne du solide  $\eta$  :

$$H = 1/2 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad [\text{II.11}]$$

A une température  $T$  donnée, et en se limitant au troisième ordre en  $\eta$  pour  $F$  dans la dérivation de  $(\partial F / \partial V)$  au quatrième ordre, on obtient l'équation d'état valide pour des compressions maximale de  $V/V_0 = 0.6$  :

$$P = \frac{3K_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad [\text{II.12}]$$

Où  $K_0$  est le module d'incompressibilité à pression ambiante,  $K'_0$  sa dérivée avec la pression,  $V_0$  le volume à pression ambiante et  $V$  le volume à haute pression.

Les valeurs expérimentales obtenues pour  $K'_0$  sont généralement proches de 4. Ainsi lorsque la précision des données expérimentales ne permet pas de le contraindre,  $K'_0$  est simplement fixé à 4 ce qui revient à utiliser une équation de Birch-Murnaghan du deuxième ordre.

A une température  $T$ , l'équation de Birch-Murnaghan devient :

$$P = \frac{3K_{T0}}{2} \left[ \left( \frac{V_{T0}}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_{T0}}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_{T0}}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad [\text{II.13}]$$

Où la dépendance en température sur le module d'incompressibilité s'écrit :

$$K_{T0} = K_0 + \left( \frac{\partial K_{T0}}{\partial T} \right)_P (T - 300) \quad [\text{II.14}]$$

Et le volume à pression ambiante en fonction de la température est défini par :

$$V_{T0} = V_0 \left[ \exp \left( \int_{300}^T \alpha(T) dT \right) \right] \quad [\text{II.15}]$$

Où  $\alpha(T)$  est le coefficient de dilatation thermique que l'on écrit souvent de la manière suivante :

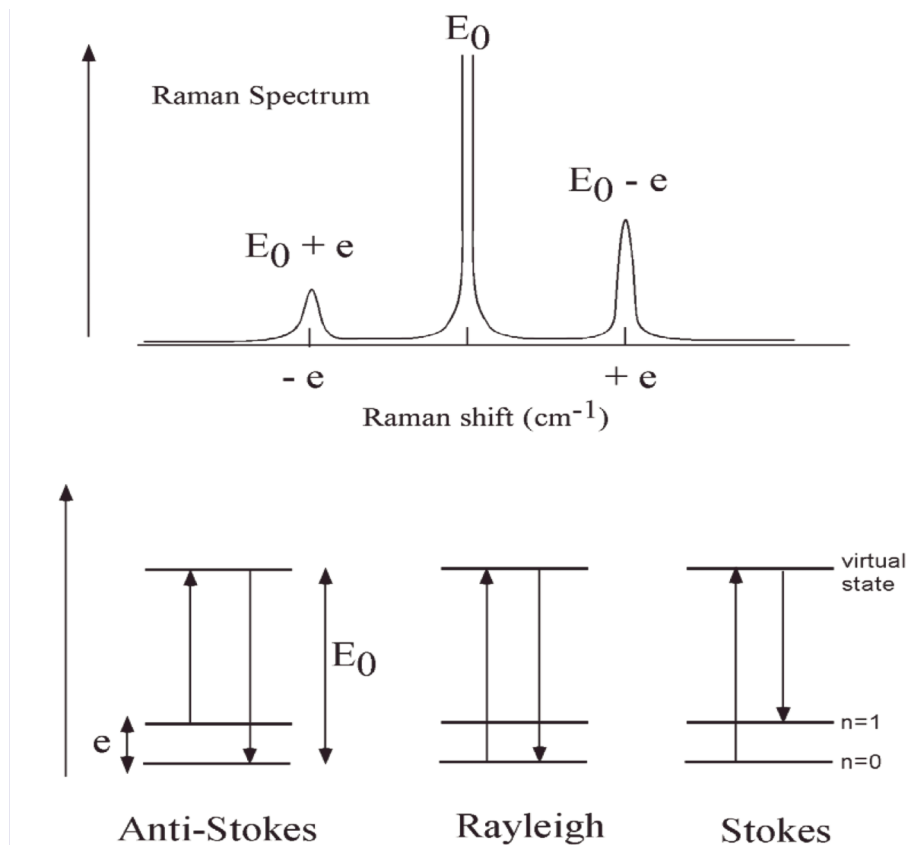
$$\alpha(T) = a_0 + a_1 T \quad [\text{II.16}]$$

Parfois l'expansion thermique est donnée comme constante avec la température et ne pourra varier alors qu'en fonction de la pression.

## II.4) SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman permet également l'identification de phases du fait de la signature particulière de certains groupements moléculaires. En effet, les énergies de vibration d'un solide sont caractéristiques non seulement de la composition chimique du matériau, mais aussi de sa structure cristalline. Cette technique peut s'appliquer sous haute pression après avoir réalisé l'équilibre à haute température, en focalisant un laser (source monochromatique) directement sur l'échantillon au centre de la cellule. Ce type d'analyses présente aussi l'avantage de ne demander aucune préparation de l'échantillon et de ne pas être une méthode destructrice de l'échantillon.

Bien que la majeure partie des photons incidents soit transmise, réfléchi ou absorbée, une fraction des photons est diffusée. Les photons diffusés le sont majoritairement de manière élastique (la diffusion Rayleigh), mais une partie va l'être de manière inélastique (diffusion Raman) : en interagissant avec les atomes constituants de manière inélastique mettant en jeu des vibrations moléculaires et cristallines. Ces interactions avec la matière vont soit céder soit absorber de l'énergie aux photons, produisant ainsi des radiations anti-Stokes dans le premier cas ou Stokes dans le deuxième (cf. Figure II.6). La fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences pour la diffusion Raman anti-Stokes.



**Figure II. 6 :** principe de formation des différentes raies Raman : les raies Stokes et Anti-stokes et les raies produites par diffusion Rayleigh.

La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'analyse du spectre diffusé se fait à l'aide d'un spectromètre permettant d'observer le décalage en énergie des pics Raman par rapport à l'énergie incidente.

### III ANALYSES *EX SITU*

Après synthèse des échantillons et leur analyse au synchrotron et par spectroscopie Raman, il est possible de les récupérer à l'ouverture de la CED afin de faire des analyses dites « *ex situ* » par microscopie électronique à transmission (MET) ou microscopie en transmission de rayon X (scanning transmission X-ray microscopy). Ces analyses permettent d'apporter des informations complémentaires sur la nature et la chimie des différentes phases. Pour ce faire il est nécessaire de préparer l'échantillon en le rendant transparent aux électrons ou aux rayons X de basse énergie; ceci se fait par découpage de lames fines par un faisceau d'ions focalisés (focused ion beam, FIB).

#### III.1) PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS PAR FOCUSED ION BEAM (FIB)

L'observation par microscopie électronique à transmission nécessite des échantillons suffisamment fins pour être transparents aux électrons, c'est à dire d'une épaisseur inférieure à 100 nm. On utilise alors la technique du FIB pour découper une lame mince à l'aide d'un faisceau d'ions.

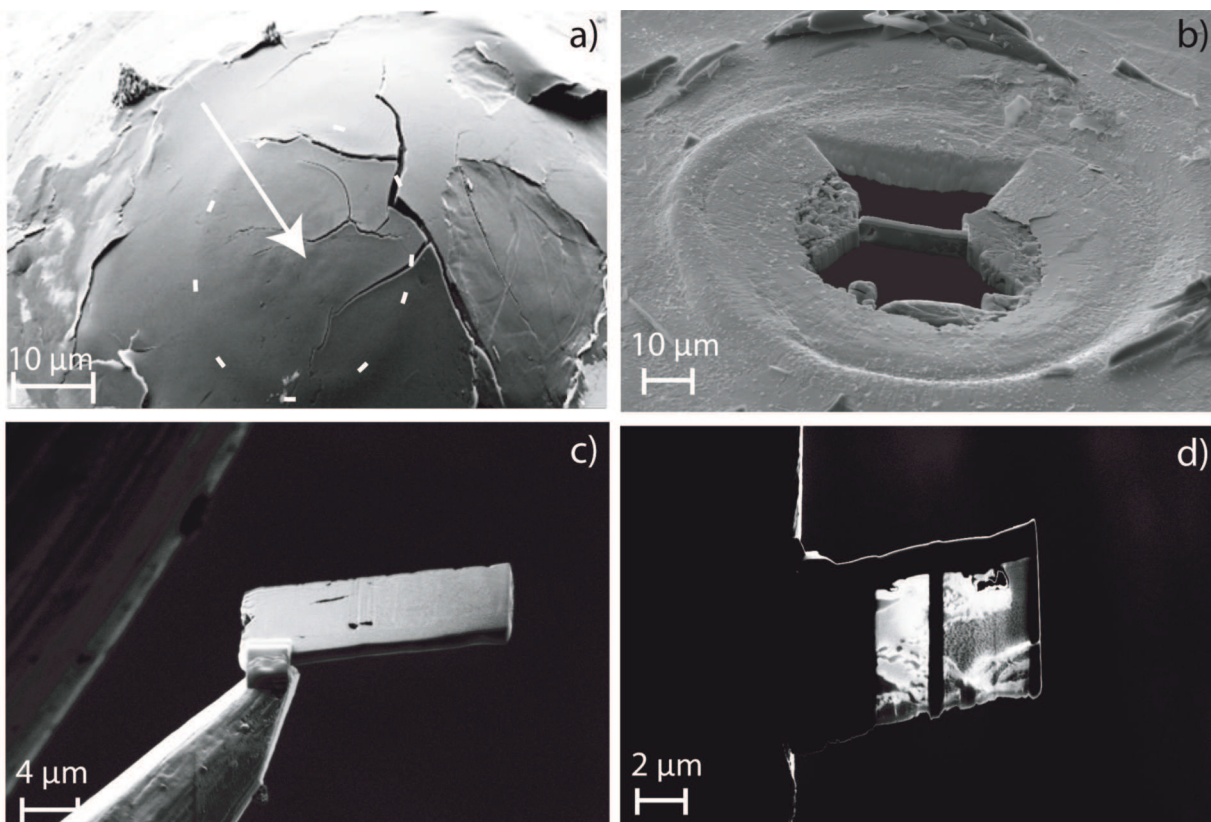
Les premières préparations ont été faites au CP2M (centre pluridisciplinaire de microscopie électronique et de microanalyse) de la faculté des sciences à l'université d'Aix-Marseille III, à l'aide du système FEI 200TEM, et à l'IEMN (l'Institut de microélectronique et de nanotechnologie) de Lille, à l'aide du système FEI strata DB 235. L'IMPMC s'étant équipé d'un FIB très récemment, les dernières lames FIB ont été préparées au sein même de l'institut à l'aide d'un système Zeiss Crossbeam Neon40.

Dans un FIB, la colonne de microscopie électronique à balayage (MEB) est combinée avec un canon à ions gallium (Ga). Alors que la source d'électron dans un MEB arrache des électrons à l'échantillon sans que les atomes qui le composent subissent de modification, dans un FIB, les ions Ga étant de masse atomique beaucoup plus élevée vont eux arracher les atomes à la surface de l'échantillon. La lame est donc découpée par gravure dans l'échantillon.

L'échantillon récupéré de la cellule est tout d'abord observé par microscopie électronique à balayage afin de reconnaître les zones de l'échantillon qui ont été chauffées, donc transformées, correspondant aussi aux zones d'analyses *in situ* (Figure II.7a). La lame FIB sera



découpée dans cette zone. Tout d'abord un dépôt de platine est déposé sur l'échantillon afin de protéger la zone que l'on souhaite amincir. L'échantillon est creusé de part et d'autre de ce dépôt de platine afin de découper une lame que l'on garde épaisse d'environ 1  $\mu\text{m}$  (Figure II.7b). Cette lame est prélevée à l'aide d'un micromanipulateur (Figure II.7c), puis soudée sur une grille de cuivre (support communément utilisé pour la microscopie électronique à transmission). La lame est ensuite amincie par balayages successifs jusqu'à obtenir une épaisseur inférieure à 100 nm en diminuant la taille de sonde c'est-à-dire en utilisant des courants de plus en plus faibles afin de nettoyer les zones endommagées de l'échantillon. De plus, la diminution du courant permet aussi de réduire la dose reçue par l'échantillon et donc de minimiser l'endommagement de l'échantillon. (Figure II.7d).



**Figure II.7 :** *a)* image MEB d'un échantillon récupéré dans le joint de rhénium où l'on reconnaît le point de chauffe. *b), c)* et *d)* sont des photos MEB des différentes étapes de découpage FIB : *b)* découpe d'une lame épaisse *c)* prélèvement de la lame par micromanipulateur *d)* amincissement final de la lame soudée sur une grille de cuivre.

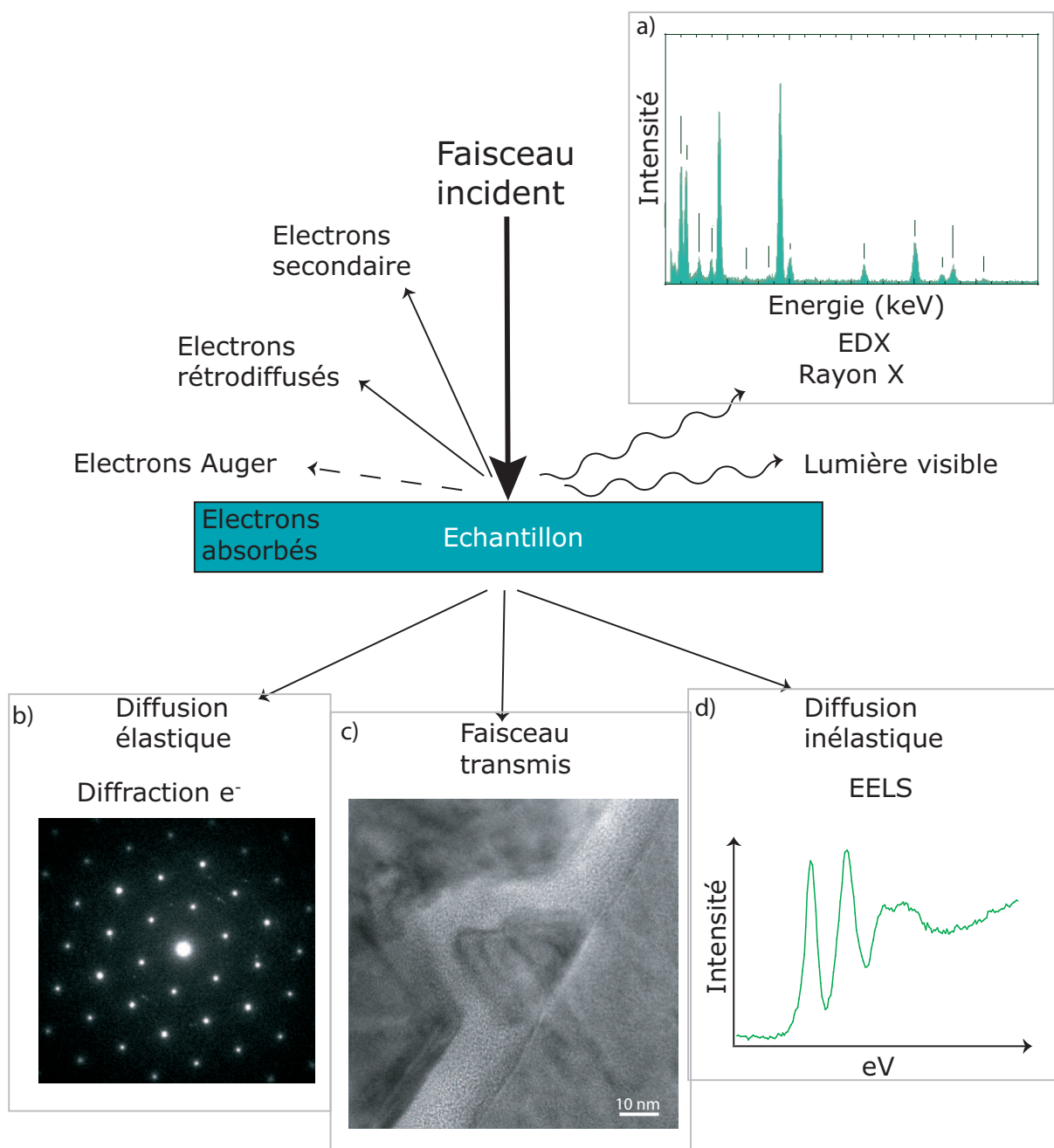


### **III.2) PRINCIPES DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION (MET) ET INTERACTION ÉLECTRONS-MATIÈRE**

Le principe d'un microscope électronique à transmission (MET) est relativement similaire à un microscope optique. L'échantillon est « éclairé » par une source d'électrons de longueur d'onde de l'ordre du centième d'ångström pour une tension d'accélération de 200 kV (dans le microscope utilisé pour ce travail), permettant ainsi une résolution à l'échelle atomique. Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons et est dirigé par des lentilles électromagnétiques qui peuvent être contrôlées par l'utilisateur. Hormis les forts grossissements permis par les courtes longueurs d'onde, l'utilisation d'une source d'électrons permet aussi de pouvoir faire différentes analyses chimiques ou structurales en étudiant les rayonnements résultant des différentes interactions électrons-matière.

Les électrons étant chargés électriquement, ils interagissent fortement avec la matière. Ces interactions sont résumées en figure II.8. Une partie du rayonnement incident va être transmis par diffusion élastique sans perte d'énergie donnant lieu à la diffraction électronique –Figure II.8b. Une autre partie va être transmise par diffusion inélastique avec perte d'énergie permettant des analyses par spectroscopie en perte d'énergie (Figure II.8d). Parmi les rayonnements émis par l'échantillon lors des interactions, on notera les rayons X qui vont être utilisés pour les analyses chimiques par spectroscopie d'émission X en dispersion d'énergie (XEDS ou EDX cf. IV.8a).

Les analyses MET ont été faites sur les deux microscopes du laboratoire : un Jeol 2100F équipé d'un canon à effet de champ, et un Jeol 2100.



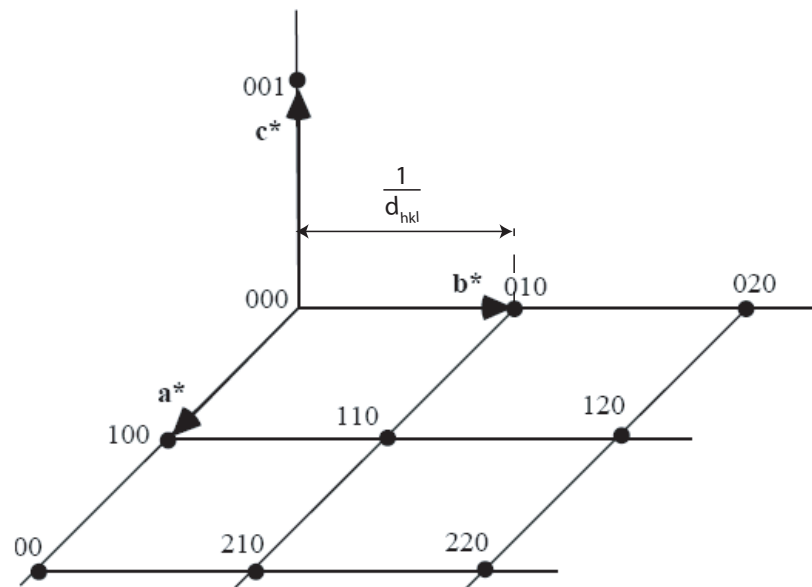
**Figure II.8 :** interactions électrons-matière et les différents faisceaux d'électrons transmis, réfractés et diffusés ainsi que les émissions de rayons X. Sont illustrées les différentes analyses utilisées en microscopie électronique à transmission au cours de ce travail de thèse, acquises dans cet exemple sur une sidérite : **a)** spectre mesuré par XEDS ou EDX, **b)** cliché de diffraction électronique, **c)** imagerie MET ou imagerie de haute-résolution (HRMET) **d)** spectre EELS au seuil K du carbone mesuré sur une phase de haute-pressure des carbonates.

### III.3) DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE

Une partie des électrons est transmise par diffusion élastique et donne lieu à la diffraction électronique qui apporte des informations structurales sur les réseaux cristallins traversés.

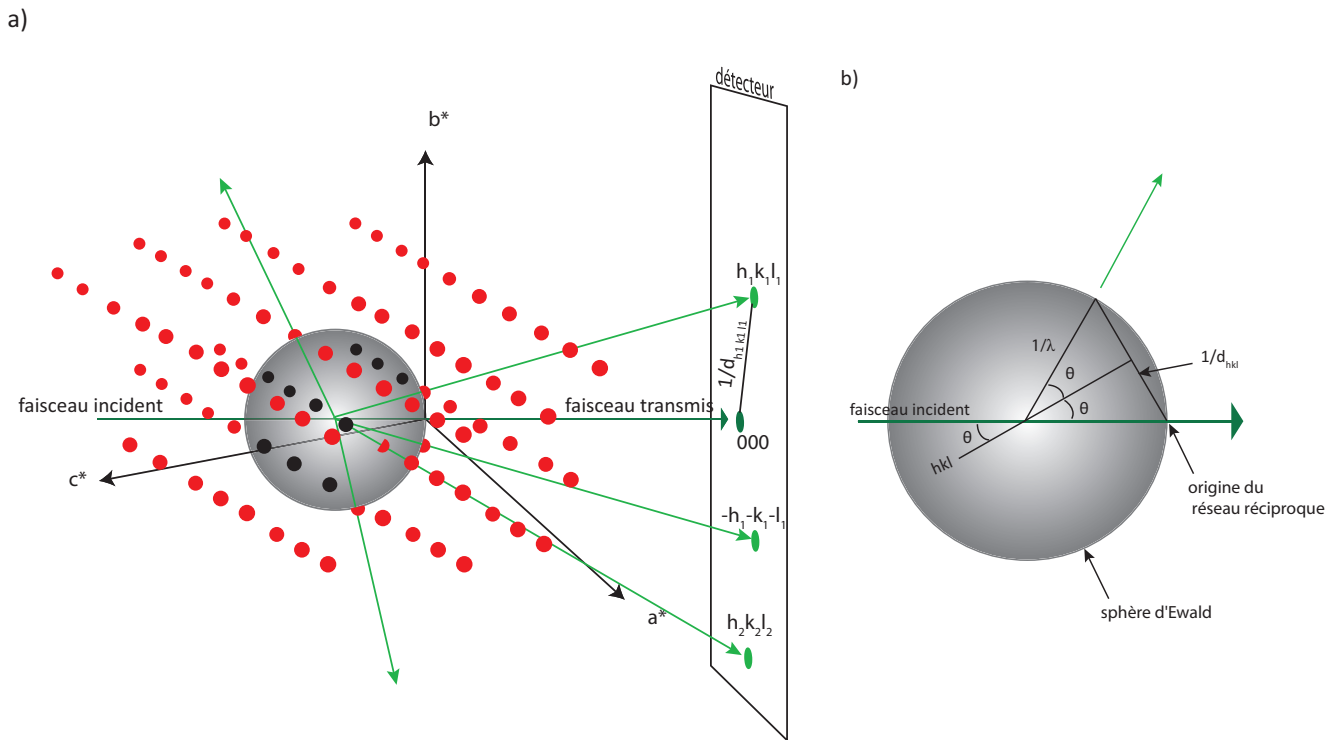
A l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire, il est possible de définir une zone précise dont on souhaite obtenir le cliché de diffraction. Dans cette zone éclairée, chaque atome d'un cristal va diffuser le faisceau incident d'électrons dans toutes les directions. Cependant il y aura des interférences constructives entre ces ondes seulement selon la direction donnée par un angle  $2\theta$  de la loi de Bragg (équation II.7).

En MET et en faisceau parallèle, le diagramme de diffraction représente l'intersection d'une sphère appelée « sphère d'Ewald » avec le réseau réciproque du cristal. Ce dernier est un réseau fictif correspondant à la transformée de Fourier du réseau direct (décrit en section II.1 de ce chapitre). Le réseau réciproque est constitué de points appelés « nœuds » où chaque nœud est une famille de plan (hkl) (Figure II.9).

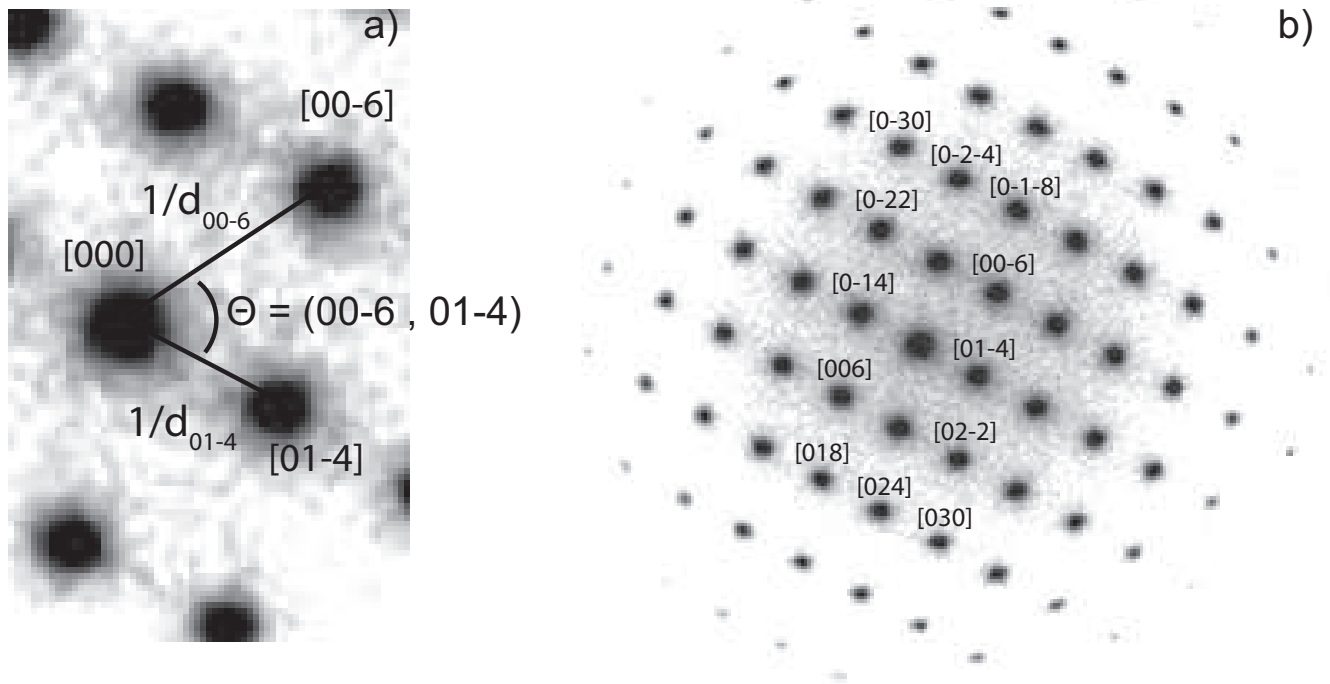


**Figure II.9 :** réseau réciproque d'un cristal où chaque nœud correspond à une famille de plan réticulaire hkl. Une direction  $n^*$  passant par deux nœuds a pour norme :  $|n^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$ .

La figure II.10 décrit la géométrie entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. La sphère d'Ewald est une sphère de rayon  $1/\lambda$  correspondant aux lieux de tous les vecteurs d'ondes électroniques diffusés élastiquement (II.10b). Seuls les nœuds du réseau réciproque interceptant la sphère d'Ewald vont « produire » un faisceau diffracté (flèches vert clair sur la figure II.10a) produisant un cliché de diffraction qui contient plusieurs points en relations géométriques précises selon l'orientation du réseau réciproque. La présence simultanée de plusieurs points est due (1) à la taille non nulle des spots liée à la finitude du réseau cristallin ; (2) à la courte longueur d'onde des électrons qui rend le rayon de la sphère d'Ewald grand par rapport aux paramètres de maille du réseau réciproque (contrairement à ce qui se passe en diffraction des rayons X). Le cliché de diffraction se présente donc sous la forme d'un réseau de point où chaque point est un nœud du réseau réciproque. A un facteur d'échelle près (lié à la projection du plan focal image sur un plan lointain dans lequel s'effectue l'observation), la mesure des distances entre ces nœuds permet d'obtenir les  $d_{hkl}$  et la mesure des angles entre ces points correspond aux angles entre les plans réticulaires (Figure II.11a). Ceci permet donc de déterminer les paramètres de mailles des différentes phases présentes et de vérifier la compatibilité avec un groupe d'espace proposé.



**Figure II.10 :** Schémas représentant la sphère d'Ewald. En **a)** est représenté la géométrie entre la sphère d'Ewald le réseau réciproque, chaque point rouge représente un nœud du réseau réciproque, et les vecteurs  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  sont les vecteurs unitaires de ce réseau. Le faisceau incident est représenté par une flèche vert foncé, et les faisceaux diffractés par les flèches vert clair, **b)** description plus détaillée de la sphère d'Ewald et de sa géométrie.



**Figure II.11 :** Exemple de cliché de diffraction électronique mesuré sur une sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) orientée selon l'axe  $[100]$ , **a)** grossissement, à une constante près la distance entre le point correspondant au plan  $[000]$  et une famille de plan  $[hkl]$  est égale à  $1/d_{hkl}$ , l'angle  $\vartheta$  correspond à l'angle entre les deux vecteurs  $00-6$  et  $01-4$ , **b)** cliché de diffraction indexé : chaque point est attribué à une famille de plan  $[hkl]$ .

### **III.4) SPECTROSCOPIE X EN DISPERSION D'ÉNERGIE: XEDS**

L'analyse en dispersion d'énergie des rayons X émis par la zone éclairée par les électrons permet d'obtenir des informations sur la nature des atomes mais aussi la quantité de ces atomes présents dans l'échantillon. Les électrons du faisceau incident excitent les atomes de l'échantillon en leur cédant une partie de leur énergie. Les atomes, en se désexcitant, émettent alors des rayons X. Chaque espèce minéralogique ayant une composition atomique donnée, va donc émettre un rayonnement X avec des énergies propres caractéristiques.

L'utilisation en mode « scanning transmission electron microscopy » (STEM) consiste à focaliser le faisceau incident et à balayer l'échantillon afin d'obtenir des cartographies chimiques de l'échantillon. L'utilisation de l'XEDS (X-ray energy dispersive spectroscopy) pour des analyses quantitatives nécessite de pouvoir calculer les k-facteurs ou facteur de correction du numéro atomique, ce qui aurait nécessité d'avoir des standards pour les différentes phases. De plus les éléments légers tels que le carbone et l'oxygène sont deux éléments difficilement quantifiables. Dans les travaux présentés ici, une partie des phases étant nouvelles et riches en carbone, les analyses chimiques ont été faites de manière qualitative et non quantitative.

### **III.5) SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ÉNERGIES D'ÉLECTRONS (Electron energy loss spectroscopy : EELS)**

Il s'agit de l'analyse des distributions en énergie des électrons qui ont interagi avec la matière par diffusion inélastique. Elle permet en particulier de faire l'analyse semi-quantitative d'éléments légers et lorsqu'elle est utilisée en mode STEM, elle permet de faire des analyses sur des phases de tailles très petites ( $<0,5\mu\text{m}$ ).

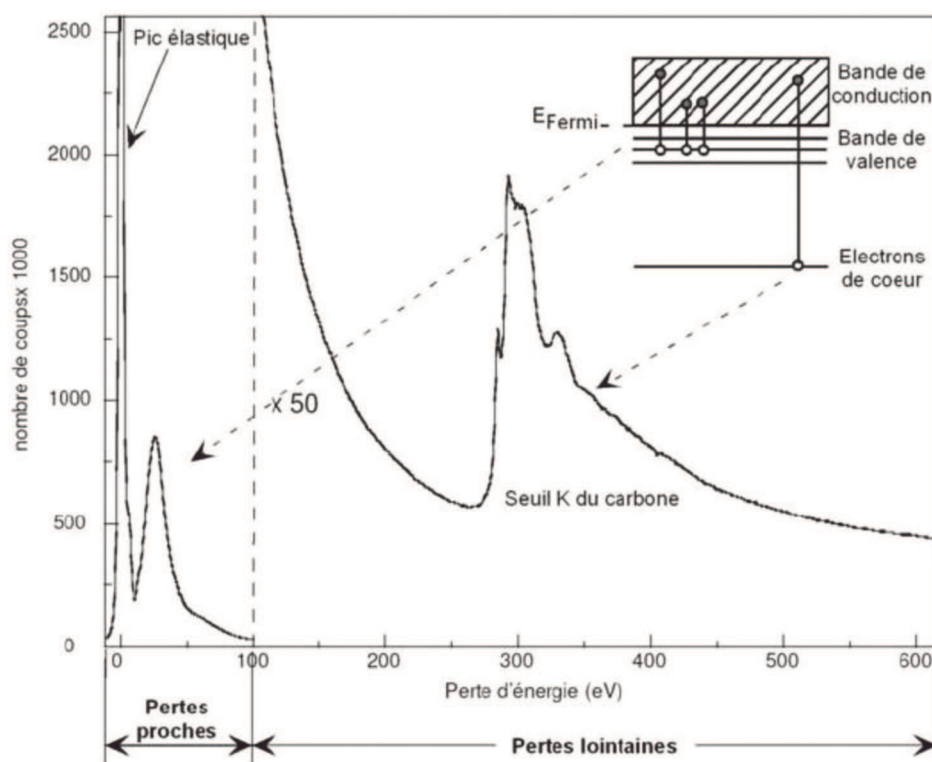
Les spectres EELS sont comparables aux spectres d'absorption X (XANES et EXAFS) et permettent d'obtenir des informations sur la structure électronique des atomes telles que la nature des atomes et des liaisons interatomiques par analyse de la structure fine du spectre.

Une partie des analyses EELS a été effectuée avec un STEM VG 501 au laboratoire de physique des solides (LPS) à Orsay en collaboration avec Alexandre Gloter. Cet instrument a permis d'avoir une meilleure résolution en énergie des spectres.

#### **III.5.a) SPECTRE EELS**

L'EELS consiste à mesurer la perte d'énergie que subit un faisceau d'électrons lors de la traversée d'un échantillon mince. Cette perte d'énergie peut se faire de plusieurs façons

différentes, chacune résultant en un domaine du spectre particulier (figure II.12). La zone de perte proche ou «Low-loss» correspond à la gamme d'énergie comprise entre  $E_0$  et 50 eV. Elle recouvre donc le pic de perte nulle ou «zéro-loss» correspondant aux électrons n'ayant pas ou peu subi de perte d'énergie donc à une énergie  $E_0$ . Cette dernière est utilisée pour les réglages mais très rarement mesurée. En parallèle, les électrons ayant interagi avec les couches externes des atomes (les plasmons dans le cas de modes collectifs) donnent des informations sur les propriétés électroniques. Pour des énergies supérieures à 50 eV, on observe des « Core-loss »: il s'agit de pertes d'énergie d'électrons ayant interagi avec les électrons de cœur des atomes donnant lieu à des seuils d'absorptions. Ces seuils correspondent aux transitions des électrons des couches internes, ayant reçu une énergie supérieure ou égale à celle de l'énergie critique d'absorption  $E_c$ , vers les états inoccupés de la bande de conduction.  $E_c$  étant propre à chaque élément, l'énergie du seuil nous renseigne sur l'espèce chimique analysée. L'intégration du signal sur une gamme d'énergie donnée fournit la concentration de cette espèce. Enfin, la structure fine au voisinage du seuil (energy loss near-edge structure - ELNES) est fortement dépendante du type de liaison interatomique. Après les 50 premiers électron-volt du seuil on trouve des oscillations dues aux effets de diffraction par les atomes entourant (extended energy loss fine structure - EXELFS).



**Figure II.12 :** Spectre expérimental de pertes d'énergie électronique acquis sur un nanotube multifeuillets de carbone pur (Enouz-Védrenne, 2007). Trois régions distinctes se profilent. Le pic intense centré à 0 eV correspond aux électrons n'ayant pas interagi lors de la traversée de l'échantillon. La deuxième région est comprise entre 0 et 50 eV : région des pertes proches. Puis la troisième région débutant vers 50 eV : région des pertes lointaines, comporte une série de seuils caractéristiques de la composition chimique de la zone sondée.



### III.5.b) DÉTERMINATION DE LA STœCHIOMÉTRIE PAR ANALYSE EELS

Les spectres EELS peuvent aussi être utilisés pour obtenir les rapports stœchiométriques des phases. Pour cela il est nécessaire de connaître les conditions d'acquisition des spectres ; en particulier deux angles sont nécessaires :

- l'angle de convergence  $2\alpha$ , qui est l'angle solide de convergence du faisceau électronique sur l'échantillon. Cet angle dépend de la focalisation du faisceau sur l'échantillon, c'est pourquoi il est important de faire les analyses EELS toujours avec la même focalisation. Les échantillons carbonatés, et échantillons de haute-pression étant particulièrement fragiles, nous avons dû adapter la focalisation du faisceau incident en conséquence afin de ne pas trop les endommager.
- L'angle de collection  $2\beta$ , qui est l'angle le plus important pour le calcul des rapports stœchiométriques. Il représente l'angle solide de collection à l'entrée du détecteur.

Il nous a donc fallu mesurer ces deux angles sur le microscope JEOL 2100F de l'IMPMC ; nous avons obtenu :  $\alpha = 7.31$  et  $\beta=9.5$ .

Nous avons utilisé la méthode développée par Egerton et al. (1996) pour le traitement des spectres EELS :

L'intensité mesurée pour un seuil K d'un élément peut être exprimée par :

$$I_K = N\sigma_K I_T \quad [\text{II.17}] \quad \text{d'où} \quad N = \frac{I_K}{\sigma_K I_T} \quad [\text{II.18}]$$

Où  $I_k$  est l'intensité mesurée au seuil K de l'élément,  $N$  le nombre d'atomes par unité d'aire,  $I_T$  l'intensité totale transmise et  $\sigma_k$  la section efficace.

Le rapport des deux éléments A et B devient donc :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A \sigma_K^B}{I_K^B \sigma_K^A} \quad [\text{II.19}]$$

Dans la pratique ce rapport est mesuré pour une fenêtre d'énergie, et un angle de collection donné.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A(\Delta(E)\beta) \sigma_K^B(\Delta(E)\beta)}{I_K^B(\Delta(E)\beta) \sigma_K^A(\Delta(E)\beta)} \quad [\text{II.20}]$$

Un spectre EELS est donc mesuré pour une fenêtre en énergie recouvrant les seuils des différents éléments dont on souhaite mesurer les rapports. Le calcul des rapports stœchiométriques peut directement se faire sur le logiciel Gatan Digital Micrograph en utilisant la

commande « EELS - quantification ». Nous devons déterminer les atomes présents, puis soustraire le fond du signal pour chaque seuil afin d'obtenir  $I_k$  et enfin déterminer les gammes d'énergie pour l'intégration du signal. Les sections efficaces  $\sigma_k$  et  $\sigma_l$  sont déterminées grâce aux programmes SIGMAK et SIGMAL (Egerton, 1979) disponibles sur le logiciel Gatan Digital Micrograph, le premier étant utilisé pour les seuils K et le second pour les seuils L des éléments. En pratique nous devons choisir entre le modèle *Hartree-Slater* utilisé pour les seuils K et le modèle *hydrogenic-white line* utilisé pour les seuils L.

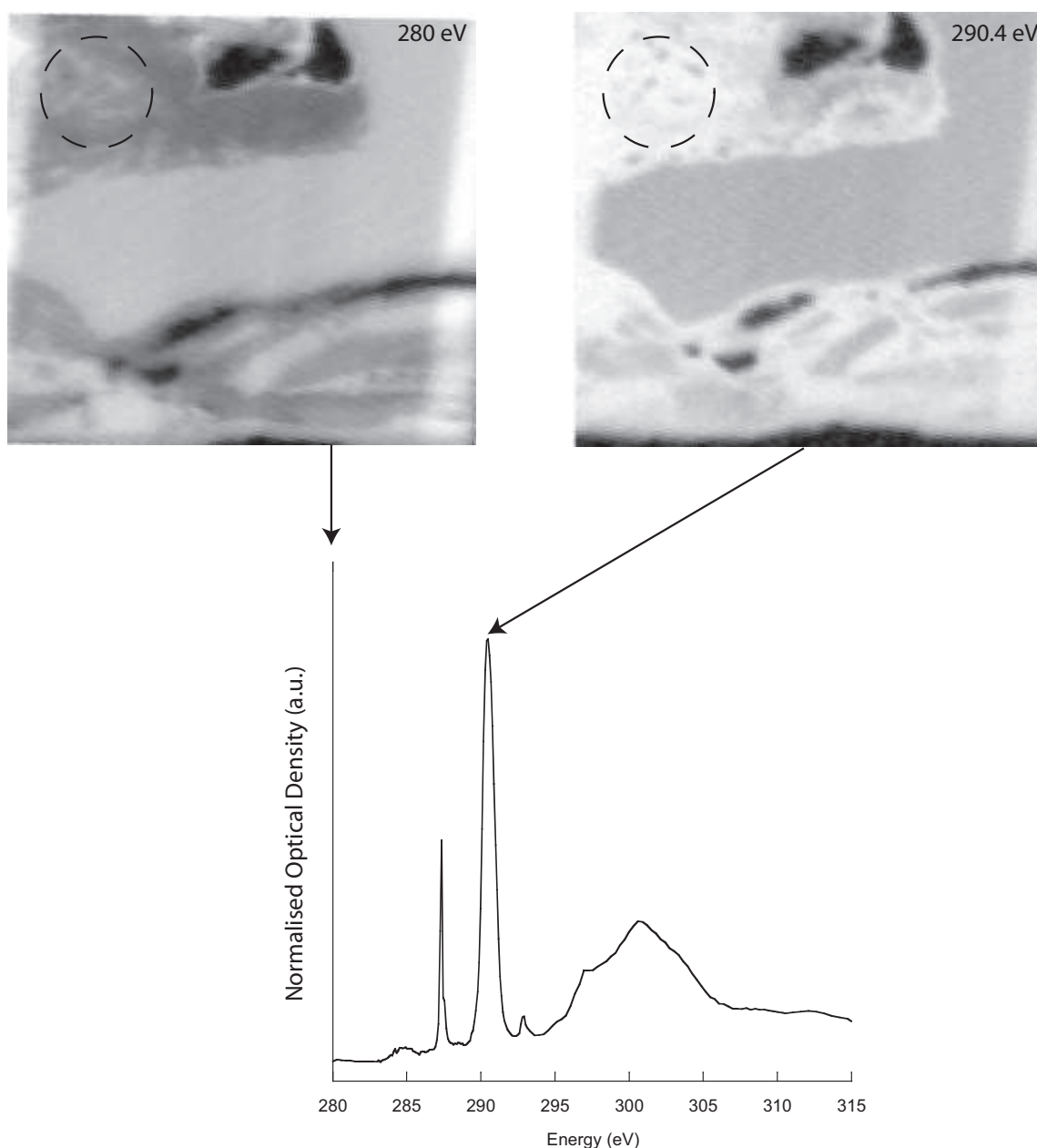
### III.6) SCANNING TRANSMISSION X-RAY MICROSCOPY (STXM)

Le STXM est une méthode de microscopie en transmission en utilisant des rayons X produits par une source synchrotron. Ces mesures peuvent se faire directement à partir des lames FIB observées au MET. Du fait de sa haute résolution en énergie (précision d'environ 0,1 eV à une énergie de 300 eV), le STXM représente une méthode complémentaire aux analyses EELS faites en MET, qui elles ont une meilleure résolution spatiale. De plus, à la différence des électrons, les photons X, électriquement neutres, interagissent assez peu avec la matière ; cette méthode est donc moins destructive. Les analyses STXM ont été effectuées par Karim Benzerara (IMPMC) sur les lignes 11.0.2.2 de l'Advanced Light Source (ALS) (Lawrence Berkeley National Laboratory) et 10ID-1 de Canadian Light Source (CLS, Saskatoon).

Les mesures STXM consistent à focaliser un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie donnée (dans la gamme de 200 à 2000 eV) et à mesurer l'intensité du faisceau transmis en chaque point de l'échantillon pour une résolution spatiale pouvant aller jusqu'à 30 nm (images du haut de la Figure II.13). Une série d'images de l'échantillon est donc collectée tous les 0,1 eV sur la gamme d'énergie couvrant le seuil d'absorption de l'élément sondé. Cette série d'images constitue donc un jeu de données en trois dimensions (x, y et la dimension spectrale). Afin de reconstituer un spectre d'absorption X, ces images doivent être alignées, puis converties en densité optique (OD), c'est-à-dire qu'il faut normaliser l'intensité du faisceau transmis pour chaque pixel à l'intensité du faisceau incident.

$$OD = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [\text{II.21}]$$

où  $I$  est l'intensité du faisceau transmis et  $I_0$  l'intensité du faisceau incident. Ces différentes étapes ont été réalisées à l'aide du logiciel aXis2000 (Hitchcock, 2000). Un spectre d'absorption X peut alors être extrait pour chaque point ou bien pour une zone donnée de l'échantillon (Figure II.13).



**Figure II.13 :** Images converties en densité optique obtenue au seuil K du carbone (à 280 et 290.4 eV) sur un échantillon de  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$  transformé à 105 GPa – 3000 K. Lorsqu'une série d'images est collectée tous les 0.1 eV sur la gamme d'énergie recouvrant le seuil (280 – 315 eV pour le seuil C-K), il est alors possible d'obtenir un spectre d'absorption X comme celui représenté en bas de la figure. Un cercle en pointillé représente la zone sélectionnée pour l'extraction du spectre d'absorption. A 280 eV, l'énergie du faisceau de rayons X incident n'est pas suffisante pour exciter les électrons  $1s$  des atomes du carbone, le contraste de l'image est faible, à 290.4 eV l'énergie est suffisante pour permettre la transition des électrons  $1s$  vers les orbitales moléculaires  $\pi^*$  des groupements carbonates, les zones riches en carbonates apparaissent alors en claires.)

## **CHAPITRE 3 : CHOIX ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE DÉPART**



Dans tous les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse, nous avons choisi de travailler à partir de produits de départ ayant une composition située sur les solutions solides  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  ou  $\text{FeO-MgO}$ . Une telle solution solide existe naturellement dans les carbonates à la surface de la planète, bien que peu fréquente. Les carbonates naturels à la surface de la Terre sont généralement de composition calcitique ( $\text{CaCO}_3$ ) et dolomitique ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (cf. figure I.5). D'après le modèle de composition pyrolitique du manteau terrestre (Ringwood, 1962a, b ; Green et Ringwood, 1963), le magnésium et le fer sont les deux cations majoritaires et représentent respectivement environ 39 % pds et 8% pds. Des solutions solides Fe-Mg existent dans les minéraux principaux constituant le manteau inférieur tels que la pérovskite silicatée et le ferropériclase. On peut alors s'attendre à une évolution de la composition des carbonates subductés vers une solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ . Des échanges cationiques  $\text{Ca} - (\text{Mg,Fe})$  ont d'ailleurs été proposés entre les carbonates et les silicates pour des conditions du manteau supérieur (e.g. Biellmann et al., 1993; Wood et al., 1996). De plus, on peut supposer que si des carbonates sont formés dans le manteau terrestre, à partir de produits de fusion par exemple, ils vont l'être sur la solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ .

Concernant l'étude du cycle profond du carbone, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont porté sur la stabilité de la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ) (e.g. Isshiki et al., 2004 ; Oganov et al., 2008). Bien qu'il existe quelques études récentes sur la stabilité des sidérites ( $\text{FeCO}_3$ ) (Santillan et Williams, 2004 ; Lavina et al., 2009), le cas de carbonates riches en fer a été peu étudié jusqu'à présent. La présence de fer pouvant adopter plusieurs degrés de valence rend les interactions plus complexes. Pourtant c'est exactement de par cette capacité à changer de degré de valence, que la présence de fer a son importance dans l'étude de la stabilité des carbonates. Hormis des effets probables sur la thermodynamique des phases carbonatées de par le changement de rayon ionique des cations, la présence de fer pourrait être à l'origine de réactions d'oxydoréduction impliquant le carbone et avoir un rôle important sur la stabilité des carbonates et la spéciation du carbone dans le manteau terrestre. C'est pourquoi il est intéressant de prendre en compte la présence de fer dans l'étude du cycle géodynamique du carbone.

Deux principaux types d'expériences ont été effectués:

1. Dans le premier cas, nous avons choisi d'étudier le devenir de carbonates dans les conditions de pression et température du manteau inférieur ( $P > 25 \text{ GPa}$ ,  $T > 2000 \text{ K}$ ). Ce type d'expérience permet d'obtenir des informations non seulement sur l'éventuelle existence de phases de haute-pression, mais aussi sur la stabilité des carbonates par rapport à leur décomposition en oxydes (ou décarbonatation). Ces expériences ont été faites à partir de carbonates naturels  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  broyés finement sans milieux transmetteurs de pression afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit lors des analyses par diffraction de rayon X *in situ*. Dans le cas du pôle pur magnésien, du noir de platine finement broyé et mélangé à la magnésite a été utilisé comme élément absorbant dans le domaine des fréquences du laser YAG.

2. Dans un deuxième temps, nous avons testé la recombinaison d'oxydes en carbonates ou autre phase porteuse de carbone à partir de grains d'oxydes (Mg,Fe)O chargés dans du CO<sub>2</sub> gaz. Dans ces expériences, le CO<sub>2</sub> représente le milieu transmetteur de pression, mais aussi une partie du produit de départ. De même que pour le premier type d'expérience, le noir de platine a été rajouté au mélanges de pôle pur MgO afin d'atteindre les hautes températures. D'autres expériences ont été faites à partir de mélanges d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> et de goethite FeO(OH) + CO<sub>2</sub>.

Pour ces deux types d'expériences, les échantillons ont été amenés à la pression désirée à température ambiante, puis à haute température par chauffage laser disponible au synchrotron.

## **I PRODUITS DE DÉPART ET SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES**

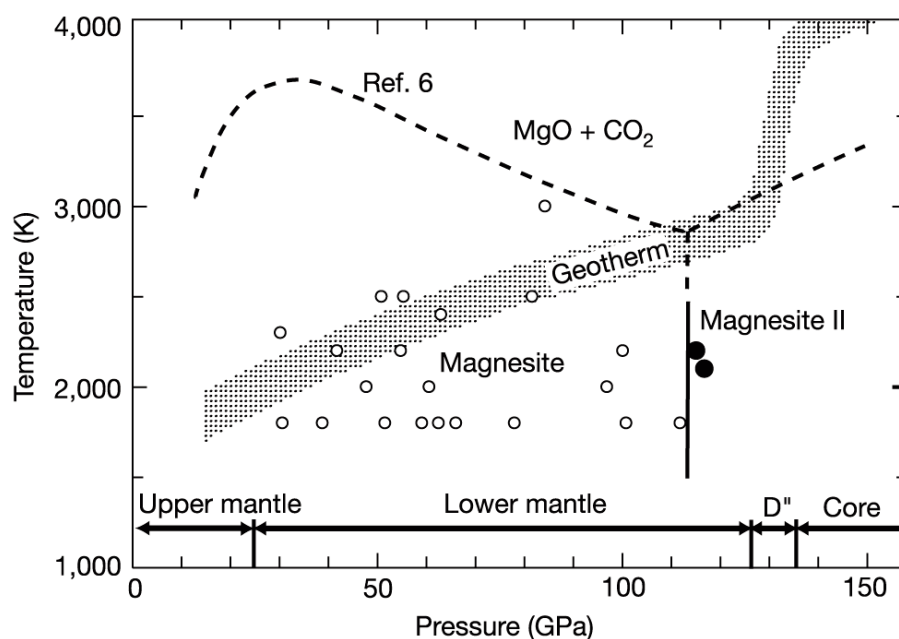
### **I.1) CARBONATES**

Les échantillons de carbonates utilisés dans nos expériences proviennent de la collection de minéralogie de l'Université Pierre et Marie Curie. Nous disposons de 14 échantillons naturels de la solution solide FeCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> (sidérite – magnésite).

#### **I.1.a) DIAGRAMME DE PHASES DE LA MAGNÉSITE**

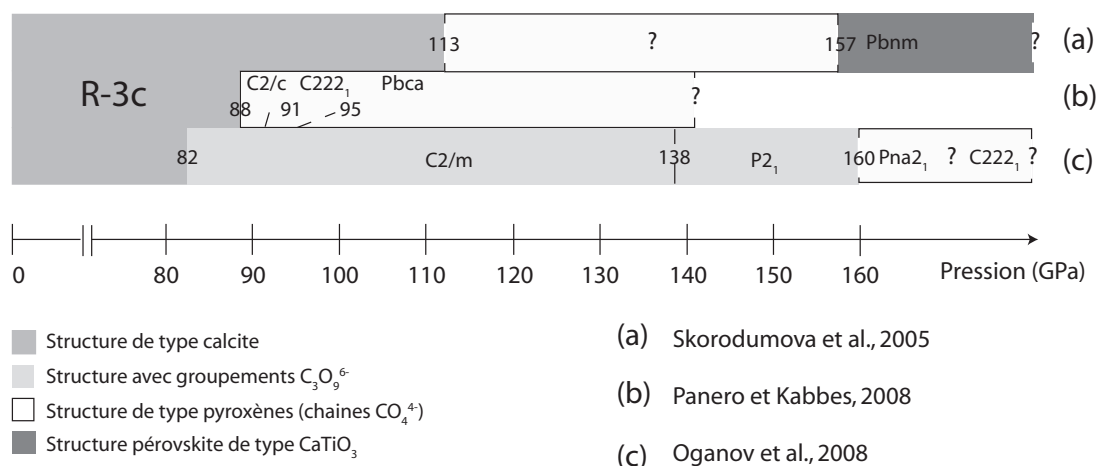
La magnésite est le pôle pur du magnésium des carbonates (MgCO<sub>3</sub>). Elle cristallise en structure « calcite » aux conditions de P et T ambiantes. Du fait de la petitesse du rayon atomique du magnésium, sa structure R-3c est particulièrement stable et ce jusqu'aux conditions du manteau inférieur si bien que la magnésite représente une probable phase porteuse de carbone oxydée à ces conditions (e.g Biellmann et al., 1993; Fiquet et al., 2002). Comme le montre la figure III.1, un premier changement de phase a été observé de manière expérimentale à environ 115 GPa vers une structure orthorhombique (Magnésite II, Isshiki et al., 2004).



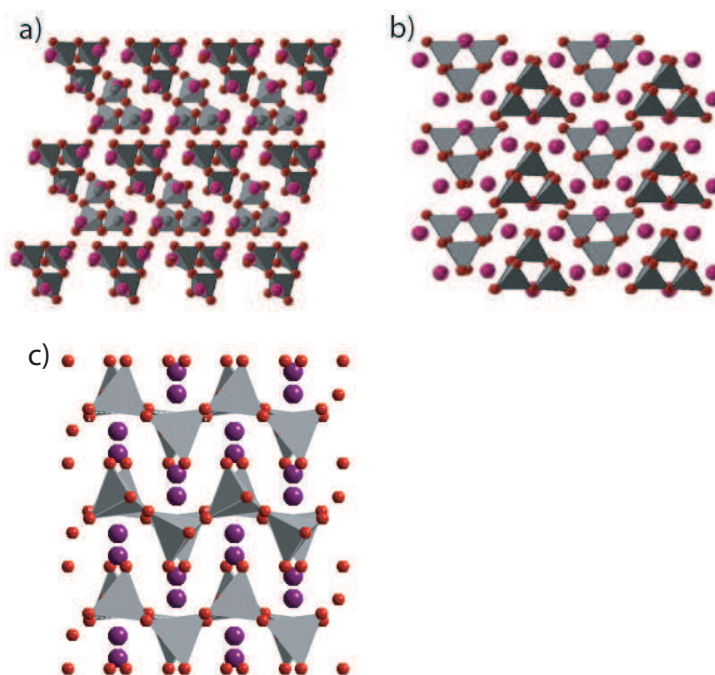


**Figure III.1 :** Diagramme de phase d'après les travaux expérimentaux d'Issiki et al (2004).  
Ref 6: Fiquet et al. (2002).

Cependant ces données expérimentales semblent ne pas être en accord avec les différents travaux théoriques. La figure III.2 résume l'ensemble des diagrammes de phases proposés par ces études théoriques. Toutes tendent à montrer la transformation des groupements carbonates en groupements tétraédriques de type  $\text{CO}_4$  similaires aux groupements  $\text{SiO}_4$  communément observés dans les silicates. Skorodumova et al. (2005) prédisent un changement de structure à 113 GPa où la phase carbonate se transforme en phase de structure type pyroxène puis en structure pérovskite à 157 GPa. Les calculs plus récents de Panero et Kabbes (2008) proposent la formation de structures de type pyroxène dès 88 GPa, avec une succession de trois phases : la première dans un groupe d'espace monoclinique ( $\text{C2/c}$ ) à seulement 88 GPa, puis une structure orthorhombique à partir de 91 GPa et enfin une nouvelle structure orthorhombique à partir 95 GPa. Enfin, Oganov et al. (2008) proposent un premier changement de phase à 82 GPa en une phase II de groupe d'espace monoclinique  $\text{C2/m}$ , puis l'apparition d'une phase III de groupe d'espace monoclinique  $\text{P2}_1$  à 138 GPa, et d'une phase IV de groupe d'espace orthorhombique  $\text{Pna2}_1$  à 160 GPa et enfin d'une dernière phase de groupe d'espace orthorhombique  $\text{C222}_1$  à des pressions encore supérieures. A la différence des études précédentes, dans les deux premières phases II et III, les ions carbonates sont remplacés par des tétraèdres  $(\text{CO}_4)^{4-}$  organisés sous forme d'anneaux de 3 tétraèdres  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$ . Alors que dans les deux phases apparaissant à plus haute pression les tétraèdres  $(\text{CO}_4)^{4-}$  sont organisés sous forme de chaînes comme dans une structure de type pyroxène (figure III.3). Ces modèles théoriques n'ont cependant généralement pas été testés expérimentalement.



**Figure III.2 :** Les différents diagrammes de phases déduits des études théoriques (Skorodumova et al., 2005 ; Oganov et al., 2008; Panero et Kabbes, 2008).



**Figure III.3 :** Structure des différentes phases de haute pression prédites par les études théoriques et présentant des groupements CO<sub>4</sub> (tétraèdres gris). Les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène et les violettes les cations (Mg). Les figures **a)** et **b)** représentent les phases II et III proposées par Oganov et al. (2008). La figure **c)** représente une phase de type pyroxène telle que proposé par Skorodumova et al (2005) et Panero et Kabbes (2008).

### I.1.b) DIAGRAMME DE PHASES DE LA SIDÉRITE

Les données expérimentales ou théoriques concernant la sidérite, le carbonate de fer, sont beaucoup plus rares. Le fer pouvant adopter plusieurs degrés de valences et structures

électroniques possibles complique en effet les calculs. A notre connaissance, aucun changement de phase structural n'a été reporté. Les expériences en cellules enclume en diamant montrent néanmoins que la structure de la sidérite est stable jusqu'à 50 GPa au moins lorsqu'elle est chauffée (Santillan et Williams, 2004), et jusqu'à 90 GPa à température ambiante (Lavina et al., 2009) : elle est donc stable jusqu'aux conditions du manteau inférieur (25-135 GPa). Du fait de la grande taille du rayon ionique du  $\text{Fe}^{2+}$ , imposant un volume de la maille plus important par rapport à la maille d'une magnésite, on s'attend intuitivement à ce que la structure de la sidérite soit moins stable que celle de la magnésite. Cependant, le changement d'état de spin du fer (de spin haut à spin bas) récemment observé par Mattila et al. (2007) induit une diminution du rayon effectif du fer. Ce changement d'état de spin est alors associé à une diminution de volume d'environ 10% (Lavina et al., 2009), ramenant ainsi le volume de la sidérite à des valeurs proches du volume de la magnésite à 80 GPa.

## **I.2) PÉRICLASE ( $\text{MgO}$ ), FERROPÉRICLASE ( $\text{Fe,MgO}$ ), WÜSTITE ( $\text{FeO}$ )**

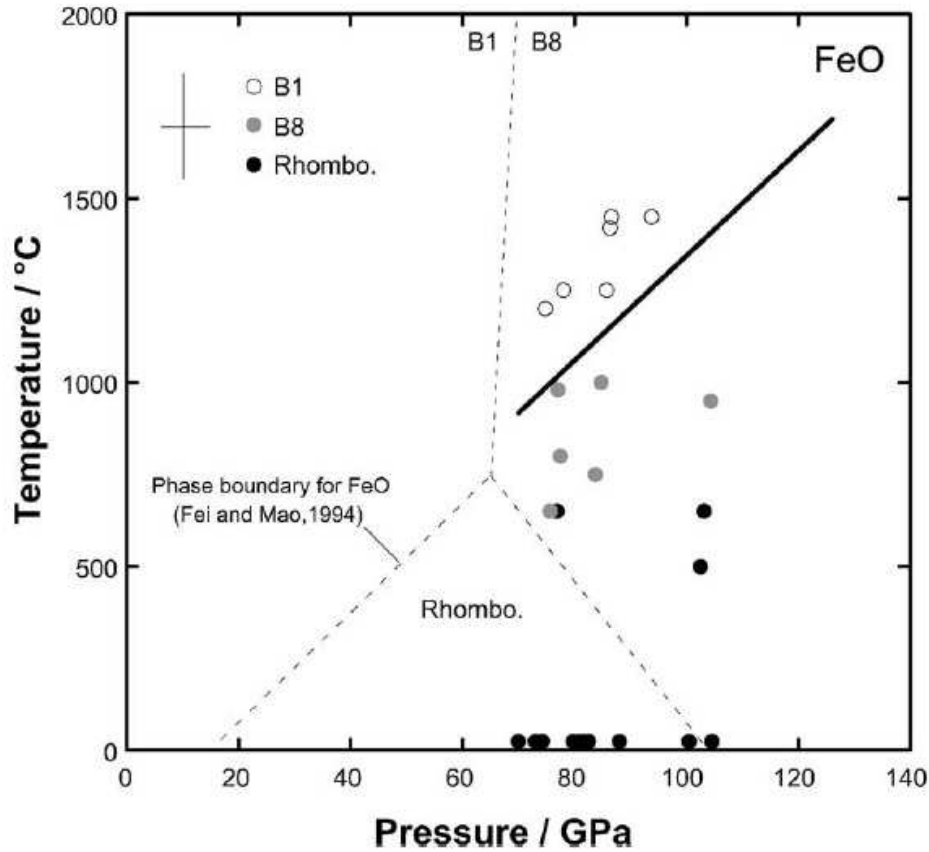
Nous avons choisi de travailler à partir d'oxyde de la solution solide ( $\text{Mg, FeO}$ ). Trois compositions ont été utilisées :  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}$  et  $\text{FeO}$ , chacune de ces compositions provenant d'échantillons synthétiques dont les compositions étaient connues.

Le ferropériclase est le deuxième composant principal du manteau inférieur dont il constitue 10 à 20% (e.g. Wood, 2000). Connaître son comportement à haute pression et haute température se révèle donc très important dans la modélisation du manteau inférieur d'un point de vue chimique comme physique; c'est pourquoi de nombreuses études existent sur le diagramme de phases du ferropériclase. Sa teneur en  $\text{FeO}$  qui joue un rôle important sur la composition et la dynamique du manteau, est gouvernée par le partage de  $\text{Fe-Mg}$  entre le ferropériclase et la pérovskite silicatée. Malgré les nombreuses études expérimentales effectuées, il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus sur la valeur exacte de ce coefficient de partage, notamment à très hautes pressions (e.g. Mao et al., 1997; Murakami et al., 2005 ; Auzende et al., 2008). Ce coefficient ( $K$ ), calculé selon l'équation III.1, est cependant observé systématiquement inférieur à 1 : dès lors le fer est préférentiellement partitionné dans le ferropériclase.  $K$  est estimé à 0,15 - 0,5 pour les conditions de stabilité de la pérovskite (Mao et al., 1997 ; Frost et Langenhorst, 2002; Kobayashi et al., 2005; Murakami et al., 2005 Auzende et al., 2008).

$$K^{\text{pv-fp}} = (\text{Fe/Mg})_{\text{pv}} / (\text{Fe/Mg})_{\text{fp}} \quad [\text{III.1}]$$

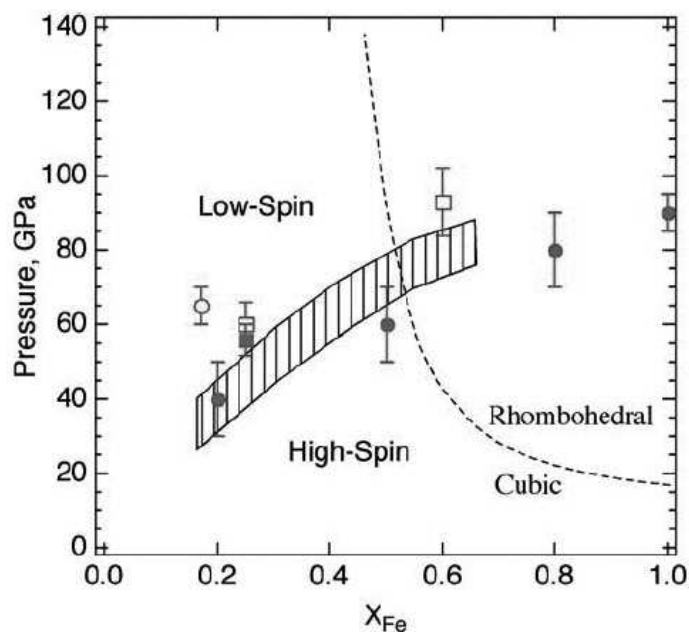
Aux conditions ambiantes, le ferropériclase cristallise dans une structure de type  $\text{NaCl}$  (dite B1), c'est-à-dire une structure cubique de groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$ . Dans le cas du pôle pur  $\text{MgO}$ , cette structure est stable jusqu'à de très hautes pressions et températures recouvrant toutes les conditions du manteau inférieur (e.g. Duffy et Ahrens, 1995; Duffy et al., 1995; Dewaele et al., 2000). Dans le cas d'un pôle pur  $\text{FeO}$ , le diagramme de phases est plus compliqué (figure

III.4): à basse température et pour des pressions comprises entre environ 16 et 100 GPa, le FeO se distord en une structure rhomboédrique (Zou et al., 1980 ; Yagi et al., 1985). Enfin à haute pression et haute température, le FeO cristallise dans une structure de type NiAs (dite B8), qui est une structure hexagonale de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (Fei et Mao, 1994).

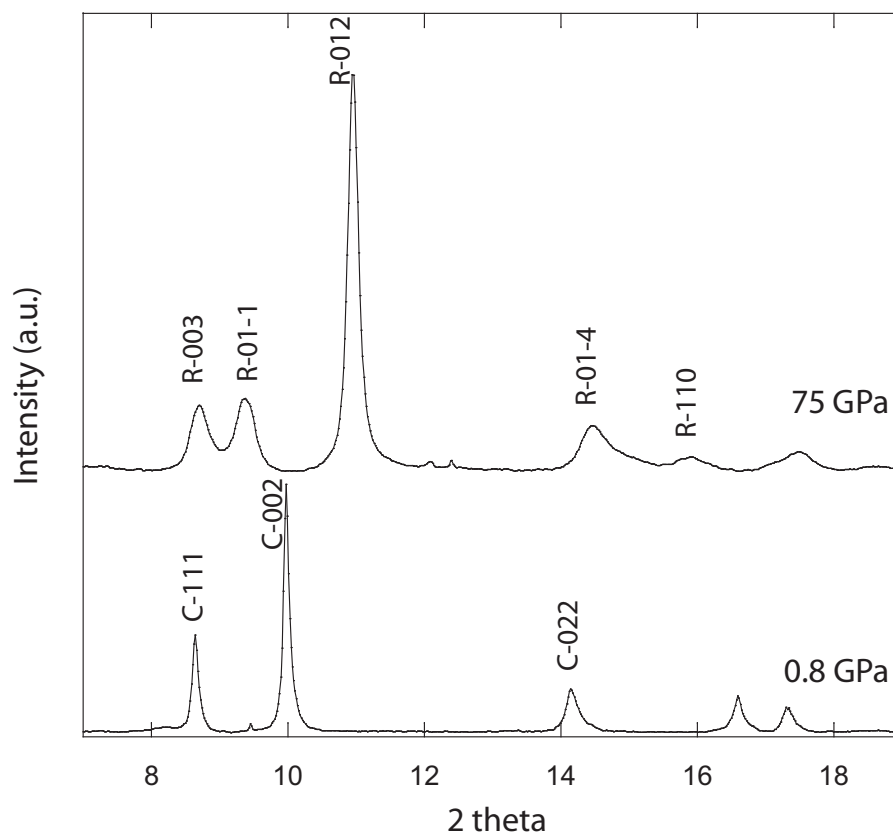


**Figure III.4 :** Diagramme de phases du pôle pure FeO ou wüstite, d'après Kondo et al. (2004).

Le même type de diagramme de phases est adopté dans le cas de compositions intermédiaires Fe-Mg, avec une variation des conditions de pression et température des différentes transitions de phases (Figure III.5). Dans nos expériences, trois compositions d'oxydes ont été utilisées :  $X_{Fe}=0$  ;  $X_{Fe}=0,4$  et  $X_{Fe}=1$ . En accord avec les données de Fei et al. (2007a), la phase rhomboédrique a été observée seulement dans le cas de la composition FeO ( $X_{Fe}=1$ ) (Figure III.6).



**Figure III.5 :** Effet de la teneur en fer sur (1) la pression correspondant à la distortion de la phase cubique en phase rhomboédrique (ligne tiretée); (2) la pression du changement d'état électronique du fer (high spin à low spin) (zone rayée), d'après Fei et al (2007a). Cercles vides : Badro et al. (2003), carrés vides : Lin et al. (2005), cercles noirs : Speziale et al. (2005), carrés noirs : Lin et al. (2006)



**Figure III.6 :** Diffractions de rayon X faites à froid sur un échantillon de wustite chargé dans du  $\text{CO}_2$  : à 0,8 GPa où la phase cubique B1 est observée (réflexions notées C); à 75 GPa seule la phase rhomboédrique est observée (réflexions notées R). Du fait de leur plus faible intensité les réflexions du  $\text{CO}_2$  ne sont pas observées sur ces deux clichés de diffraction.

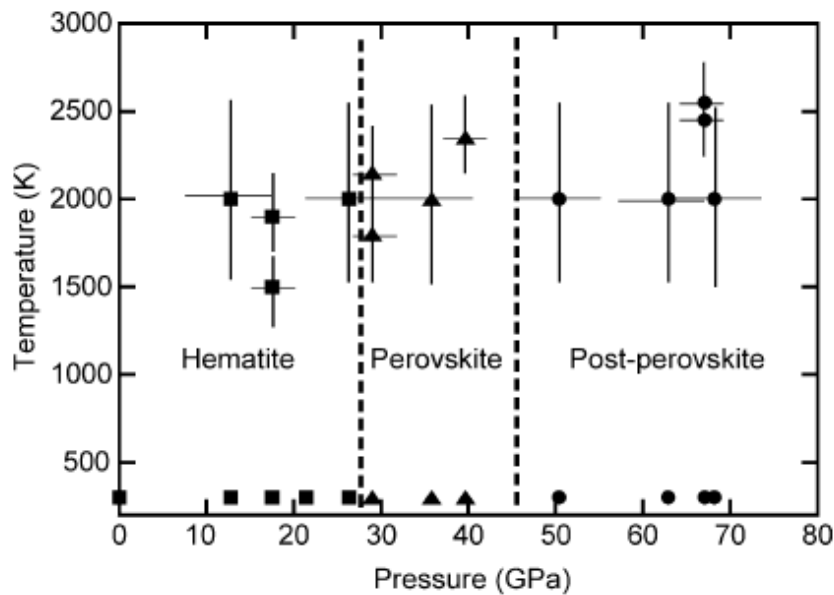
### I.3) HÉMATITE ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dans les premières expériences faites à partir de carbonate et de ferropériclase, le fer est présent dans le produit de départ sous la forme de Fe<sup>(II)</sup>. Cependant, lorsque l'on considère le manteau inférieur, des études récentes sur la pérovskite silicatée riche en aluminium suggèrent l'incorporation en grande quantité de Fe<sup>(III)</sup> par substitution Al<sup>(III)</sup>-Fe<sup>(III)</sup>: le rapport Fe<sup>(III)</sup>/ΣFe pouvant atteindre 50% pour une composition du manteau inférieur de type pyrolitique (Frost et al., 2004). Frost et al. (2004) proposent, la formation d'une telle quantité de Fe<sup>(III)</sup> par dismutation du fer contenu dans le ferropériclase en fer métallique et fer oxydé Fe<sup>(III)</sup> selon la réaction:

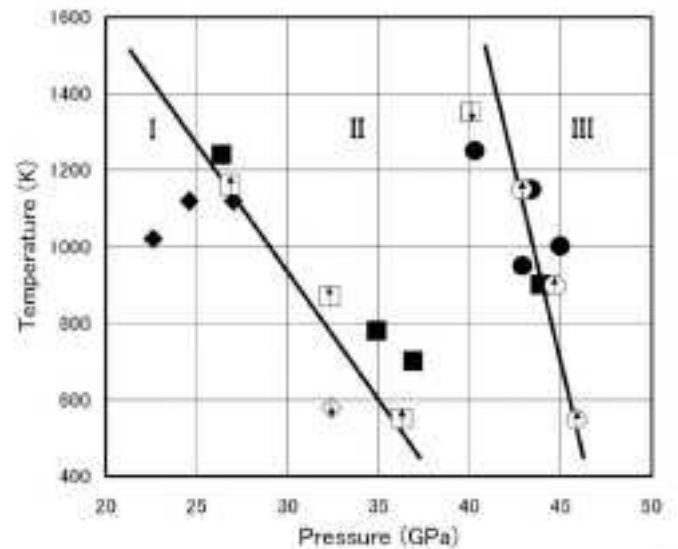


Nous avons donc voulu tester la recombinaison d'oxydes dans le cas d'un composant riche en Fe<sup>(III)</sup> : l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), à partir d'échantillons synthétiques.

Aux conditions ambiantes de pression et température, l'hématite cristallise sous la forme rhomboédrique R-3c (ou structure de type corindon  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Malgré les incertitudes encore existantes concernant les pressions des transitions de phases et la nature exacte des phases de haute pression, les différentes études s'accordent à dire que le diagramme de phases de l'hématite est proche de celui de l'olivine (Figure III.7). Dans un premier temps, une nouvelle phase de haute-pression a été observée pour des pressions d'environ 30 GPa. Deux structures ont été proposées : une structure de type pérovskite (structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm) (Ono et al., 2004), ou une structure de type Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II) qui est une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbcn (Rozenberg et al., 2002 ; Ito et al., 2009). Ces deux structures ayant des clichés de diffraction proches, il est difficile de déterminer la nature exacte de cette phase à partir des données actuelles. Enfin, pour des pressions supérieures à 45 GPa, une deuxième phase de haute pression se forme où l'hématite cristallise dans une structure de type post-pérovskite, qui est aussi une structure orthorhombique mais de groupe d'espace Cmcm (Ono et al., 2004 ; Ono et al., 2005b).



a)



b)

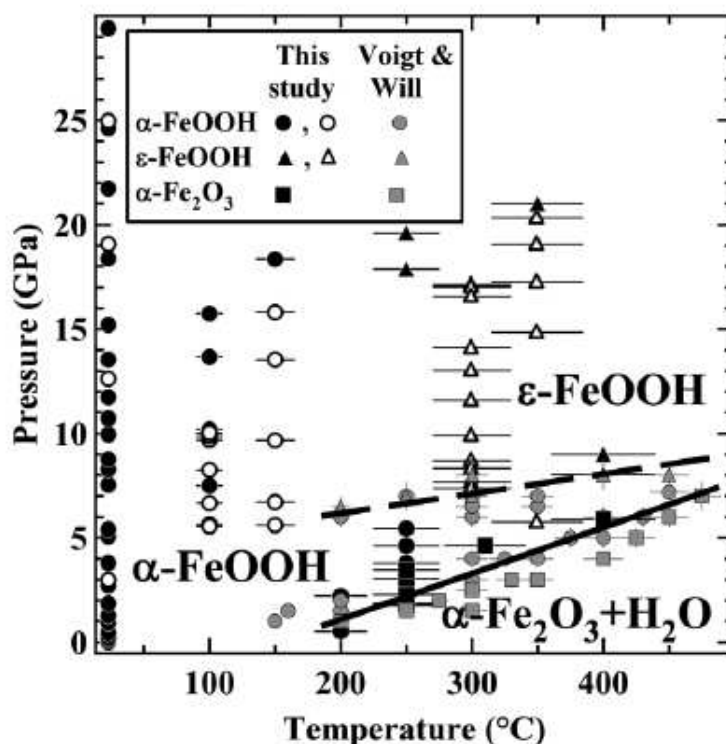
**Figure III.7 :** Exemple de différents diagrammes de phases de l'hématite proposés par Ono et al. (2004) en **a)** et Ito et al (2009) (**b)** où la phase I correspond à l'hématite, la phase II est de structure de type corindon et la phase III de type post-pérovskite. La phase III a été observée pour des pressions allant de 45 GPa à 96 GPa par Ono et Oishi (2005), donc sur toute la gamme de pression de nos expériences.

#### I.4) GOETHITE ( $\alpha$ -FeO(OH))

Nous avons aussi souhaité étudier l'effet de l'hydratation du système sur la stabilité des carbonates comme lors de la subduction de matériel hydraté ou de matière organique. Pour ces expériences nous avons utilisé un composé relativement simple et hydraté : la goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)). Cet échantillon naturel provenant d'une cuirasse latéritique de République Centre Africaine, nous a été fourni par Guillaume Morin (échantillonné par Philippe Ildefonse).



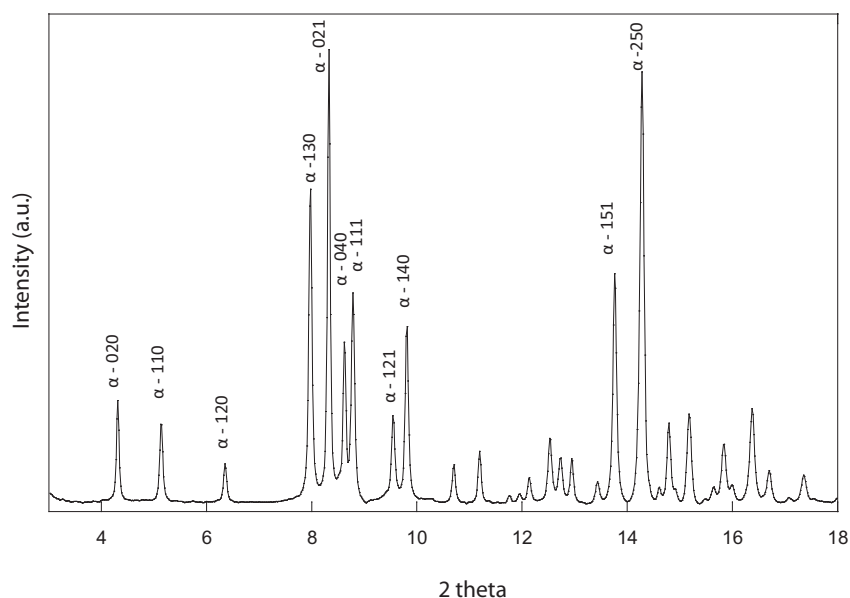
Peu de données existent concernant la stabilité et le diagramme de phases de la goethite à haute pression. Cependant, il existe quelques études faites jusqu'à des pressions d'environ 25 GPa (Figure III.8). Aux conditions de pression et température ambiantes, la goethite cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. A basse pression (< 5 GPa) mais à relativement haute température (> 200°C) la goethite se déshydrate et se transforme en hématite. Pour des pressions supérieures à environ 5 GPa, un nouveau polymorphe de la goethite a été observé et une structure orthorhombique de groupe d'espace  $P2_1mn$  a été proposée ( $\epsilon$ -FeO(OH)) (e.g. Gleason et al., 2008).



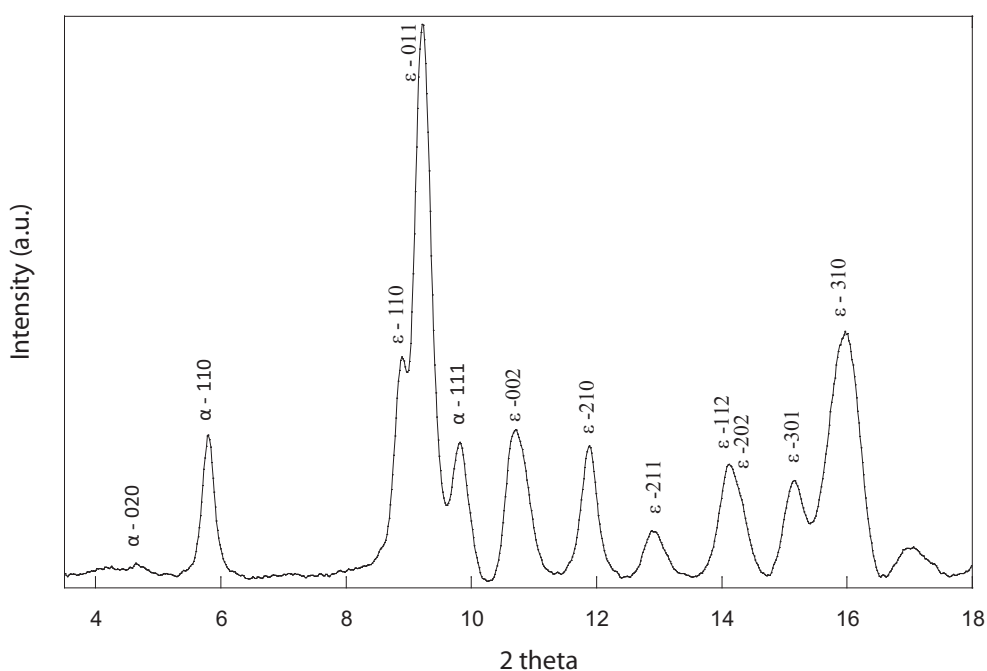
**Figure III.8 :** Diagramme de phases de la goethite, d'après Gleason et al. (2008).

A notre connaissance, aucune donnée n'existe pour des pressions supérieures à 25 GPa.

Dans notre étude, deux expériences ont été conduites à partir de goethite, l'une à 50 GPa et la deuxième à 120 GPa. La transition de phase depuis la phase  $\alpha$ -FeO(OH) à la phase  $\epsilon$ -FeO(OH) a été observée seulement dans l'expérience à plus basse pression (Figure III.9 et 10). Son absence dans l'expérience à 120 GPa semble donc indiquer un probable nouveau changement de phase à plus haute pression.



**Figure III.9 :** Diffraction de rayon-X d'un échantillon de goethite chargé dans du  $\text{CO}_2$  collectée à 0,9 GPa et température ambiante, phase  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ .



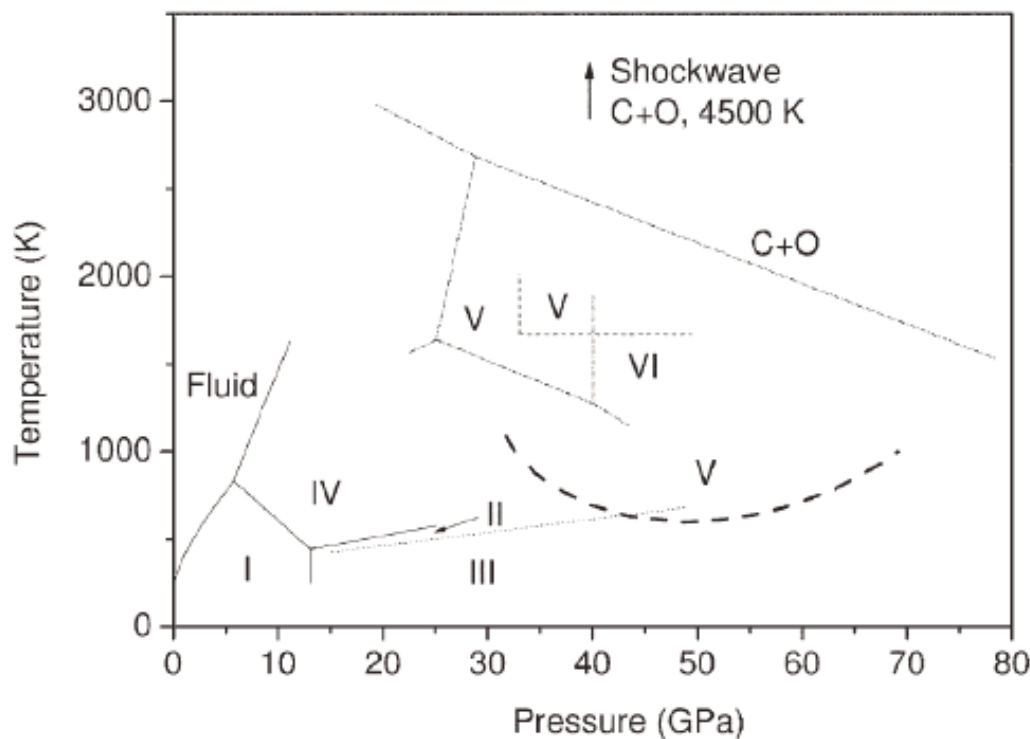
**Figure III.10 :** Diffraction de rayon- X collectée à 52 GPa avant chauffage laser, d'un échantillon de goethite chargé dans du  $\text{CO}_2$  :  $\alpha$  correspond aux réflexions de la phase  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  et  $\epsilon$  aux réflexions de la phase  $\epsilon\text{-FeO(OH)}$ .

## I.5) DIOXYDE DE CARBONE ( $\text{CO}_2$ )

Le chargement en gaz sous haute pression et température ambiante disponible à l'IMPMC nous a permis de charger le  $\text{CO}_2$  dans les cellules à enclumes en diamants. Exceptionnellement, pour certaines expériences préparées à l'ESRF, nous avons aussi utilisé le

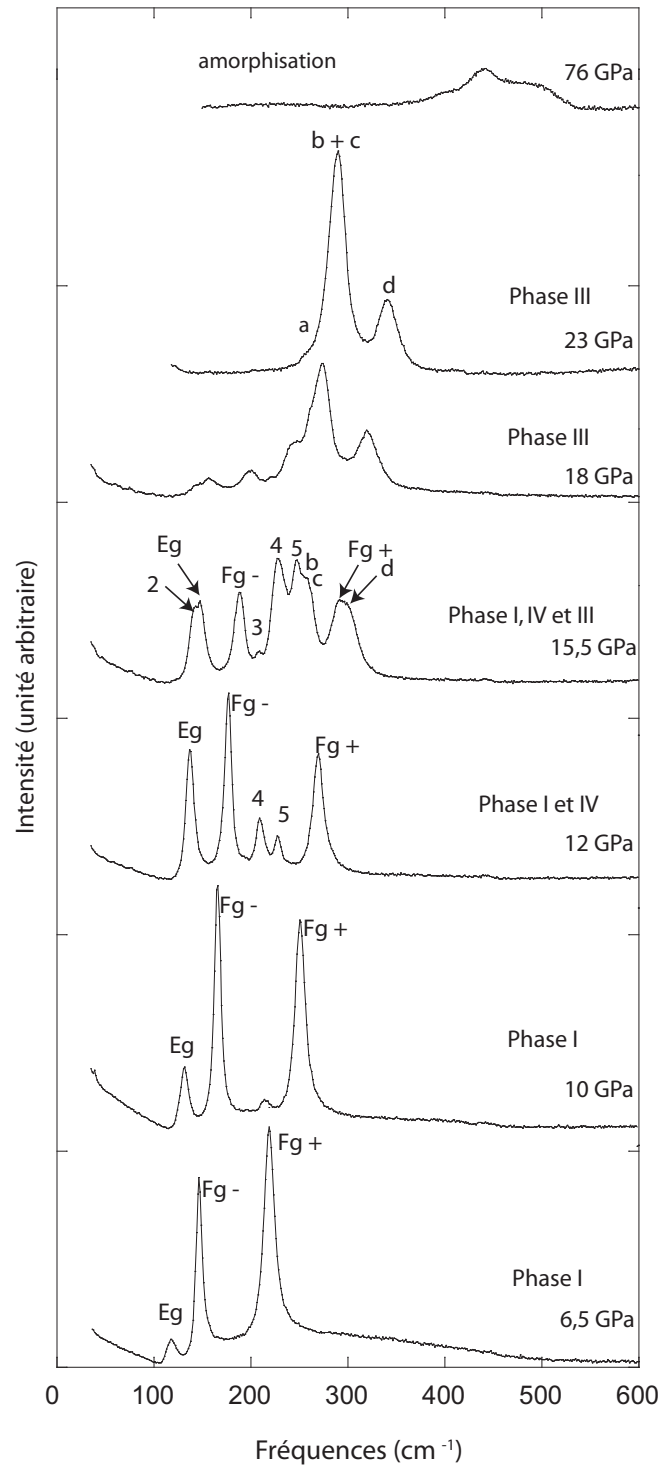
principe du chargement cryogénique (cf. chapitre II).

Le diagramme de phase du  $\text{CO}_2$  est complexe (voir figure III.11), et de nombreuses phases (I à VI) ont été observées par différentes études expérimentales (e.g. Aoki et al., 1994; Dong et al., 2000; Holm et al., 2000; Yoo et al., 2001) ou prédites par calculs théoriques (Oganov et al., 2008). L'article de Santoro et Gorelli (2006) regroupe l'ensemble des données obtenues pour chacune de ces phases.



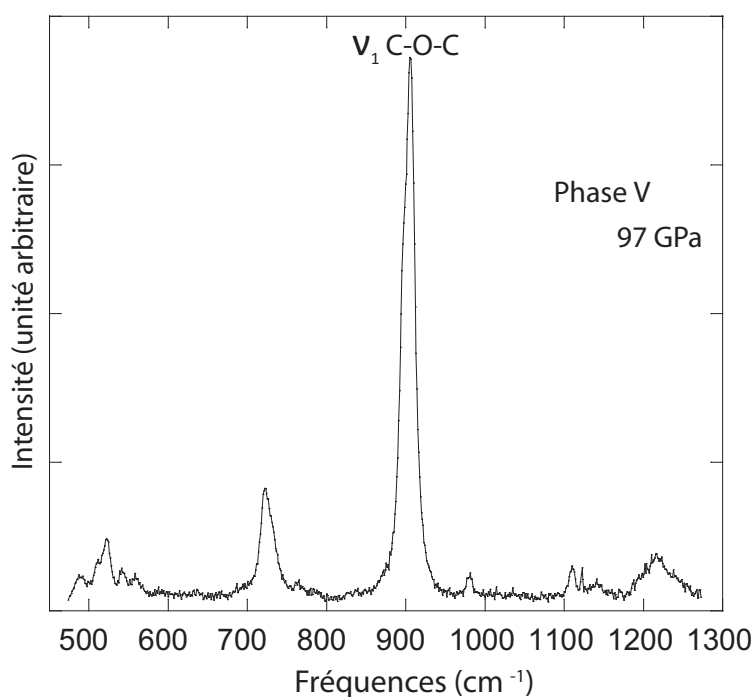
**Figure III.11 :** Diagramme de phases du  $\text{CO}_2$ , d'après Santoro et Gorelli (2006).

Je détaillerai ici seulement les phases rencontrées lors de mes expériences (les phases I, III et V); les observations de ces différentes phases du  $\text{CO}_2$  sont montrées sur les figures III.12 et 13 regroupant les mesures faites en spectroscopie Raman lors de la montée en pression de certains échantillons (Figure III.12) et après chauffage laser (Figure III.13). A basse température, le  $\text{CO}_2$  se solidifie à partir de 0,5 GPa adoptant une structure cubique de groupe d'espace  $\text{Pa}\bar{3}$  correspondant à la phase I. Puis, au-delà de 15-18 GPa, le  $\text{CO}_2$  se transforme en phase III de structure orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Cmca}$ ) (Aoki et al., 1994), avant de devenir amorphe pour des pressions au-delà de 40-48 GPa (Santoro et al., 2006).



**Figure III.12 :** Spectres Raman du  $\text{CO}_2$  mesurés lors de la montée en pression d'une cellule avec un chargement de  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$ . Les trois pics associés à la phase I sont observés dès les plus basses pressions (ici 6,5 GPa) : Eg, Fg-, Fg+. A partir de 12 GPa, les pics associés à la phase IV commencent à apparaître (4 et 5), il s'agit d'une phase intermédiaire qui apparaît lors de la transformation du  $\text{CO}_2$ -I en  $\text{CO}_2$ -III (Olijnyk et al., 1988; Olijnyk et d Jephcoat, 1998). Les quatre pics associés à la phase III sont nommés a, b, c et d (Olijnyk et al., 1988). Pour des pressions supérieures à environ 20 GPa, seule la phase III est observée. Enfin, le  $\text{CO}_2$  s'amorphise lorsque la pression continue d'augmenter, et les pics Raman disparaissent (spectre mesuré à 76 GPa).

A haute température et haute pression, le  $\text{CO}_2$  cristallise en phase V dont la structure exacte n'est pas encore connue. Différentes structures ont été proposées par des études théoriques mais aussi expérimentales : une structure de type tridymite : de groupe d'espace  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  (Dong et al., 2000; Holm et al., 2000; Yoo et al., 2001) et une structure de type  $\beta$ -cristoballite (Holm et al., 2000). Dans les deux cas, le carbone se trouve en site tétraédrique formant des groupements  $(\text{CO}_4)^{4-}$  semblables aux groupements  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  des minéraux silicatés.



**Figure III.13 :** spectre Raman mesuré après chauffage laser d'une cellule avec un chargement  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$ . On observe les pics associés à la phase V, la phase de haute-pression et haute-température décrite par Iota et al., (1999); Yoo et al., (2001).

## II EXPÉRIENCES EFFECTUÉES

L'ensemble des expériences effectuées est présenté dans le tableau III.1 et un résumé des observations faites sur chacun des échantillons est donné en annexe 1.

Echantillon	Pression (Gpa)	Température (K)	Méthodes analytiques
MgCO <sub>3</sub>	85 90	2400 2300	XRD, ATEM XRD
(Mg,Fe)CO <sub>3</sub>	65 80	2500 1850-2300	XRD XRD, ATEM
MgO + CO <sub>2</sub>	82 87	2400 2300	XRD, ATEM XRD, ATEM
(Mg <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> )O + CO <sub>2</sub>	55 75 97 105	2000 2700 3700 2900	XRD, ATEM, STXM XRD XRD, ATEM, STXM XRD, ATEM, STXM
FeO+CO <sub>2</sub>	40-50 60 75 70-95 97	1500-2300 2400 2200 2500-2600 2300	XRD, ATEM XRD XRD, ATEM, STXM XRD, ATEM, STXM XRD
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	50 88	2000 2500	XRD XRD, ATEM
FeO(OH)+ CO <sub>2</sub>	55 120	2000 2200	XRD XRD, ATEM

**Tableau III.1 :** Tableau récapitulant les différentes expériences effectuées, leurs conditions expérimentales en pression et température ainsi que les méthodes analytiques utilisées sur les échantillons : XRD (Diffraction de rayon X, in situ), ATEM (analyses en microscopie électronique à transmission) et STXM (Scanning transmission X-ray miscroscopy).

### III CARACTERISATION DES CARBONATES PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Les échantillons de carbonates ont été caractérisés par diffraction de rayon X et par spectroscopie Raman, analyses faites au laboratoire IMPMC. Les compositions chimiques ont été déterminées par la microsonde électronique du service CAMPARIS de l'UPMC. La caractérisation de ces produits de départ nous permet, dans un premier temps de proposer un modèle de caractérisation de la composition chimique d'un carbonate par spectroscopie Raman qui fait l'objet de l'article suivant intitulé « Extracting Fe-Mg carbonates chemical compositions and crystal structure informations from Raman spectral peak positions ».

Lors des expériences à haute pression, décrites dans le chapitre 4 de ce manuscrit, seules deux compositions ont été utilisées : une magnésite- $\text{MgCO}_3$  et une sidérite - $\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{CO}_3$ .

# EXTRACTING Fe-Mg CARBONATES CHEMICAL COMPOSITIONS AND CRYSTAL STRUCTURE INFORMATIONS FROM RAMAN SPECTRAL PEAK POSITIONS

E. Boulard <sup>1</sup>, F. Guyot <sup>1</sup> and G. Fiquet <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Institut de Physique du Globe de Paris, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7590, Université Paris Diderot, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

**Characterisation of a set of iron-magnesium carbonates standards was done by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and electron microprobe measurements. From these analyses, we provide a calibration to extract the Fe content of a carbonate, and crystal structure information such as unit cell parameters from the Raman peak positions of the three vibrations modes T, L and 2U<sub>2</sub>. Fourteen samples spanning the compositional range from FeCO<sub>3</sub> siderite to MgCO<sub>3</sub> magnesite were used for this calibration. With such a calibration, we provide a non destructive and rapid analysing method, in particular for geological and extraterrestrial exploration.**

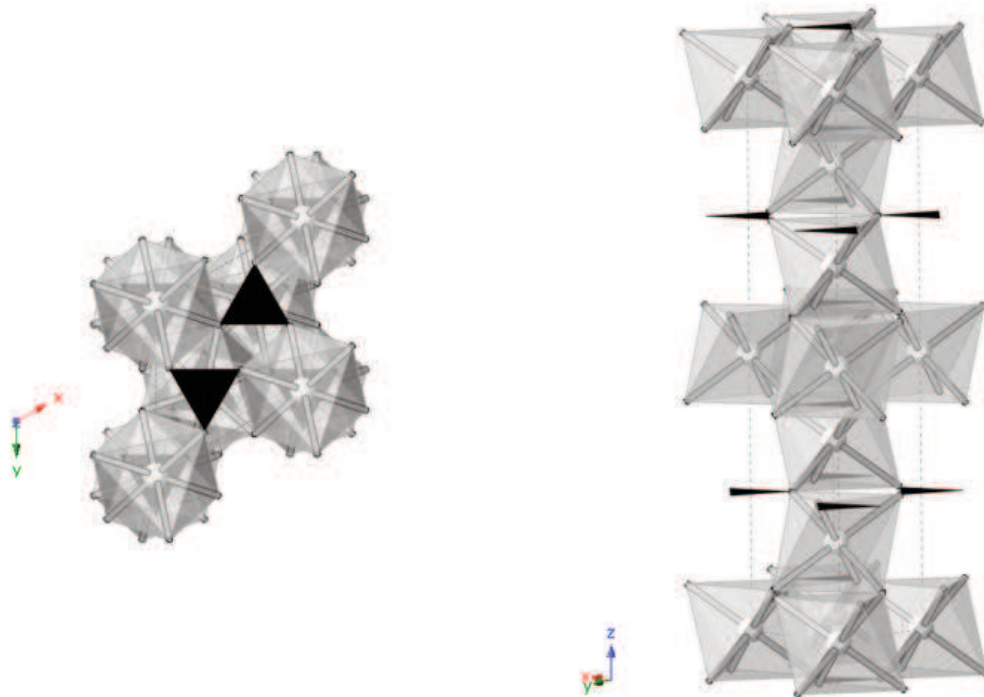
## I. INTRODUCTION

Raman spectroscopy is a useful technique for phase identification that also provides information about the mineral chemistry. Distinctively to numerous analytical techniques used for chemical composition determination, Raman spectroscopy presents the advantage to be non-destructive, and it does not require specific sample preparation. A Raman spectrum results from fundamental vibrational modes of chemical bonds such as in (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> groups in carbonates (e.g. Rutt and Nicola 1974; White 1974; Bischoff et al. 1985). Thus, a Raman pattern is determined by the mineral's crystal structure: its space group and the number of atoms in the unit cell. For a same structure, a change in the nature of the atoms induces variations of the chemical bond strength and the atomic masses, which has consequences on the vibration frequencies and thus on the Raman peaks positions. Therefore, the members of a solid solution have Raman spectra like those of the end members, but with a continual shift in frequency between the two end-members as the composition shifts (White 1974). In the case of carbonates, variation of C-O bond length with the nature of the cation is very slight for the different compositions (Effenberger et al. 1981; Zemmann 1981) and frequencies of vibrations involving mostly C-O bonds should not be strongly correlated to the composition. However, significant variations of those Raman frequencies are still measured with carbonate composition because even Raman shifts of molecular groups such as carbonate ions are not strictly related to diatomic bonds but are also



controlled by the bonds environment. Therefore, in a chemical solid-solution of carbonates, if the substitution implies no loss of rotational symmetry, Raman spectroscopy can be used to determine carbonates composition. Calibrations for extracting composition from Raman spectroscopy have been proposed for different silicates such as olivine (Kuebler et al. 2006), garnet and pyroxene (Smith 2005). Recently, Rividi et al (2010) proposed a calibration for extracting carbonate composition on two solid-solution in the Ca-Mg-Fe(-Mn) carbonate system. Here we provide a calibration to extract the Fe content and structural information, such as unit cell parameters, from Raman peaks positions of iron-magnesium carbonates. Fe-Mg carbonate solid solutions are found at the Earth's surface in banded iron formation for example (Kasting 1987; Kholodov and Butuzova 2008), and in extra-terrestrial materials such as on Mars (Morris et al. 2010).

$\text{FeCO}_3$ -Siderite and  $\text{MgCO}_3$ -magnesite are isomorphous with  $\text{CaCO}_3$ -calcite and crystallize in rhombohedral symmetry with the R-3c space group. This carbonate structure is represented in Figure 1. The unit cell is conveniently most often represented with hexagonal axes. In that hexagonal unit cell, siderite and magnesite contain six formula units per unit cell and consist of an alternation of layers of cations (Fe,Mg) and  $(\text{CO}_3)^{2-}$  groups. Each cation is in sixfold oxygen coordination and is associated with carbonates molecular groups  $(\text{CO}_3)^{2-}$  that are in a trigonal planar arrangement. The cations and the carbon atoms all lie on the c axis of the unit cell and the orientations of the two carbonates ions are staggered relative to each other so that the cation is at a centre of symmetry.



**Figure 1 :** Crystal structure of a siderite in the hexagonal lattice, viewed parallel to the c axis on the left, and from the base plane (a;b) on the right. In black are the trigonal groupements of  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , and iron is at the center of the grey octahedra.

## **II. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL**

### **CARBONATES SAMPLE PREPARATION**

We have studied 14 carbonate samples over a large range of compositions on the iron-magnesium solid solution. These are natural carbonates from the mineralogical collection of University of Pierre et Marie Curie located in Jussieu (Paris). Clear inclusion-free crystals were chosen and analysed by the three methods: Raman spectroscopy, electron microprobe analyses and X-Ray diffraction. Raman spectroscopy without any specific sample preparation was directly performed on these crystals. One part of each crystal was then polished for electron microprobe analyses, and a second part was grounded for X-ray diffraction analyses.

### **RAMAN SPECTROSCOPY**

All Raman analyses were performed at the laboratory on a Jobin Yvon® HR-460 spectrometer with monochromator with 1500 gratings/mm, equipped with an Andor® CCD camera. Raman signal was excited using the 514.5 nm wavelength of an Ar<sup>+</sup> laser, delivering 300 mW focused into a 2 µm spot by a long-working distance Mitutoyo® x20 objective and collected in back-scattering geometry. Backscattered Rayleigh light was filtered with a set of holographic Notch filters. Spectral resolution was about 2.5 cm<sup>-1</sup>. Raman spectra calibrations were performed daily on a Si standard with a characteristic Si Raman peak at 520.4 cm<sup>-1</sup>. All spectra were acquired at room temperature, on two wavenumber regions: 150-1310 cm<sup>-1</sup> and 520-1630 cm<sup>-1</sup>. Typical accumulation time was of 10 seconds. Backgrounds due to natural fluorescence of iron bearing carbonates were then subtracted. Pseudo-Voigt function has been used to fit the observed peaks in order to determine peak positions. Each sample was analysed four times which provided standard deviation.

### **ELECTRON MICROPROBE ANALYSES**

Chemistry of each sample was obtained by electron microprobe analyses using a Cameca SX50 at CAMPARIS (Centre National de la Recherche Scientifique, university Pierre et Marie Curie, Paris, France). The accelerating voltage was 15 kV, the beam current 10 nA and we used a probe size of 10 µm. To obtain an average composition, 10 analyses were performed on each sample for the different cations : Mg, Fe, Ca, Mn and Al. We used diopside as standard for the calibration of Mg and Ca, hematite for Fe, MnTiO<sub>3</sub> for Mn and orthose for Al.

## X-RAY DIFFRACTION

X-ray powder diffraction was performed with a Panalytical X'Pert Pro MPD equipped with a X'Celerator detector. Data were recorded using CoK $\alpha$  radiation ( $\lambda_1 = 1.78901 \text{ \AA}$  and  $\lambda_2 = 1.7929 \text{ \AA}$ ) between  $5$  and  $90^\circ 2\theta$  with  $0.02^\circ$  steps and a counting time of  $4 \text{ s}$  per step. LeBail refinements were done on the diffraction patterns with the GSAS software package (Larson and Von Dreele 1994) to determine lattice parameters and peaks intensity.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### CHEMICAL COMPOSITION

The chemical compositions of the 14 samples determined by electron microprobe are shown in table 1. The magnesite sample (Mag) and siderite P7 represent the two extreme compositions that we investigated in that solid solution. Mg content ( $\text{Mg\#} = 100 \times \text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca} + \text{Al})$ ) varies from 7 to 99.9; however we did not have pure  $\text{FeCO}_3$  siderite sample, the highest Fe content being of  $\text{Fe\#} = 85$  ( $\text{Fe\#} = 100 \times \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca} + \text{Al})$ ) (sample P7). For most of the samples, Ca# and Mn# are respectively below 1.7 and 3.3 ( $\text{Ca\#} = 100 \times \text{Ca}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca} + \text{Al})$  ;  $\text{Mn\#} = 100 \times \text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca} + \text{Al})$ ). Two samples show higher Mn contents: B and LM which contain around 10% of Mn, however such high Mn contents did not induce significant variations in Raman peaks positions.

	P7	Mar	SidB	Jul	LM	Dus	All
<b>MgO</b>	$4.81 \pm 0.13$	$7.28 \pm 0.28$	$2.47 \pm 0.36$	$9.27 \pm 3.06$	$3.89 \pm 0.68$	$11.79 \pm 0.51$	$11.62 \pm 0.27$
<b>FeO</b>	$54.95 \pm 0.02$	$50.57 \pm 0.31$	$49.11 \pm 0.27$	$49.62 \pm 0.08$	$47.63 \pm 0.18$	$45.51 \pm 0.13$	$44.81 \pm 0.10$
<b>MnO</b>	$0.12 \pm 0.37$	$1.62 \pm 0.06$	$7.17 \pm 0.54$	$0.38 \pm 3.67$	$6.68 \pm 0.70$	$1.44 \pm 0.50$	$1.60 \pm 0.44$
<b>CaO</b>	$0.47 \pm 0.03$	$0.17 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.09$	$0.3 \pm 0.15$	$0.49 \pm 1.41$	$0.38 \pm 0.20$	$0.43 \pm 0.22$
<b>total</b>	$60.36 \pm 0.36$	$59.66 \pm 0.47$	$59.58 \pm 0.33$	$59.61 \pm 0.75$	$58.70 \pm 0.80$	$59.13 \pm 0.32$	$58.47 \pm 0.32$

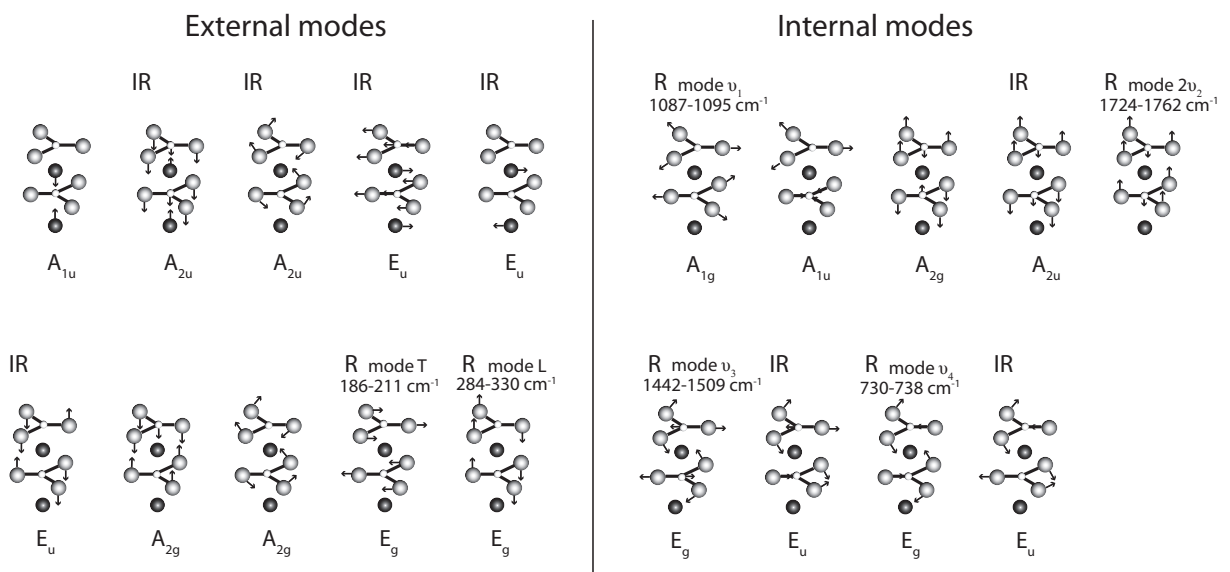
	SidA	NI2	Viz	BL	S2315	S500	Mag
<b>MgO</b>	$13.44 \pm 0.53$	$12.92 \pm 0.39$	$16.97 \pm 0.19$	$17.05 \pm 1.60$	$23.06 \pm 0.22$	$29.59 \pm 0.77$	$47.51 \pm 0.37$
<b>FeO</b>	$44.98 \pm 0.05$	$43.93 \pm 0.51$	$39.96 \pm 0.25$	$39.48 \pm 1.95$	$31.36 \pm 0.34$	$25.70 \pm 1.01$	$0.34 \pm 0.08$
<b>MnO</b>	$0.54 \pm 0.53$	$0.84 \pm 0.17$	$0.62 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.03$	$1.85 \pm 0.06$	$0.30 \pm 0.08$	$0.06 \pm 0.09$
<b>CaO</b>	$0.26 \pm 0.03$	$0.35 \pm 0.07$	$0.34 \pm 0.14$	$0.82 \pm 0.24$	$0.45 \pm 0.06$	$0.04 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.02$
<b>total</b>	$59.23 \pm 0.26$	$58.07 \pm 0.52$	$57.90 \pm 0.24$	$57.74 \pm 0.63$	$56.72 \pm 0.12$	$55.64 \pm 0.41$	$47.97 \pm 0.27$

**Table 1 :** Chemical composition of the samples determined by electron microprobe, atomic %.

## RAMAN PEAKS POSITIONS

Six active modes are expected for the calcite group of carbonates (Rutt and Nicola 1974) and their attribution to the different types of vibration modes are following Couture (1947) and White (1974) (see Figure 2): low wavenumbers Raman peaks are associated with lattice vibrations which cannot be described in terms of molecular units and, in first approximation, they involve relative motions of the molecular unit  $(\text{CO}_3)^{2-}$  in the surrounding lattice. Siderite ( $\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{CO}_3$ ) displays two lattice vibration peaks of relatively low intensity: a translational mode  $E_g$  at  $\sim 187\text{ cm}^{-1}$  (T) and a librational mode  $E_g$  at  $\sim 289\text{ cm}^{-1}$  (L). Because of the smaller radius and lighter mass of magnesium atom than iron, Raman peaks positions shift to higher wavenumbers as Mg# increases. Therefore, in the case of magnesite, the T mode is at  $\sim 211\text{ cm}^{-1}$  and the L mode is at  $\sim 329\text{ cm}^{-1}$ . Additionally, the L mode is more intense in magnesite than in siderite.

At higher wavenumbers, four internal modes are present and associated with vibrations of  $(\text{CO}_3)^{2-}$  groups (White 1974). There is one  $E_g$  vibration in the plane of  $(\text{CO}_3)^{2-}$  of very low intensity for siderite and magnesite at  $730\text{ cm}^{-1}$  and  $738\text{ cm}^{-1}$  respectively ( $U_4$ ). The  $A_{1g}$  symmetric stretch at  $1087\text{ cm}^{-1}$ - $1094\text{ cm}^{-1}$  ( $U_1$ ) is the Raman peak of higher intensity. And an asymmetric stretch  $E_g$  at  $1442\text{ cm}^{-1}$ - $1446\text{ cm}^{-1}$  ( $U_3$ ) is of very low intensity in Fe rich carbonates. A last peak ( $2U_2$ ) present at  $1728\text{ cm}^{-1}$ - $1762\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the combination of  $U_1$  and  $U_4$ , this peak is of very low intensity and was not observed in all investigated samples. Table 2 is a general table showing all the set of data obtained for each sample.



**Figure 2 :** theoretical vibration modes of siderites. Modes noted IR are infrared active and modes noted R are Raman active.

sample	lattice modes		external modes				chemistry Fe#	cell parameters	
	T	L	$\nu_4$	$\nu_1$	$\nu_3$	$2\nu_2$		a	b
<b>P7</b>	186.7 $\pm$ 2.1	289.3 $\pm$ 1.7	730.10 $\pm$ 4.9	1087. $\pm$ 3 0.6		1728.3 $\pm$ 1.7	85.5 $\pm$ 0.5	4.68	15.33
<b>sidB</b>	188	284.5	729.70	1087.2	1425 $\pm$ 0.9	1724.3 $\pm$ 1.8	79.4 $\pm$ 0.6	4.7	15.4
<b>Mar</b>	184.6 $\pm$ 1.4	287.5 $\pm$ 2.5	730.50 $\pm$ 2.5	1086.9 $\pm$ 0.6	1442 $\pm$ 1.7		79.2 $\pm$ 0.8	4.68	15.32
<b>LM</b>	190 $\pm$ 0.2	296.8 $\pm$ 0.5	731.70 $\pm$ 0.7	1088.4 $\pm$ 0.1	1506.8 $\pm$ 27.9	1734.7 $\pm$ 0.3	76.9 $\pm$ 1.0	4.67	15.28
<b>Jul</b>	188.8 $\pm$ 3.2	292.8 $\pm$ 4.8	731.90 $\pm$ 4.6	1088 $\pm$ 0.8	1437.4 $\pm$ 1.50	1732.1 $\pm$ 0.3	74.1 $\pm$ 0.9	4.68	15.32
<b>Dus</b>	189.4 $\pm$ 1.5	294 $\pm$ 0.4	732.80 $\pm$ 3.4	1087.3 $\pm$ 0.2	1476.5 $\pm$ 32.7		66.5 $\pm$ 0.4	4.68	15.29
<b>All</b>	191.2	297.1	732.70 $\pm$ 3 0	1089.8 $\pm$ 0.1		1738.2 $\pm$ 24	66.2 $\pm$ 0.4	4.67	15.27
<b>SidA</b>	191.8 $\pm$ 1.6	298.5 $\pm$ 1.3	734.10 $\pm$ 1.1	1090 $\pm$ 4 0		1737.3 $\pm$ 0.4	64.5 $\pm$ 0.3	4.67	15.26
<b>N12</b>	194.1 $\pm$ 1	303.1 $\pm$ 1.5	732.90 $\pm$ 0.1	1089.7 $\pm$ 0.3	1500.3 $\pm$ 5.60	1739.2 $\pm$ 1.4	64.4 $\pm$ 0.9	4.67	15.23
<b>Viz</b>	194.4 $\pm$ 0.7	302.3 $\pm$ 0.9	734.40 $\pm$ 0.9	1090.4 $\pm$ 0.5	1444.8 $\pm$ 30	1737.5 $\pm$ 0.4	56.0 $\pm$ 0.4	4.66	15.22
<b>BL</b>	188.4 $\pm$ 0.2	294.6 $\pm$ 0.4	731.70 $\pm$ 0.3	1087.9 $\pm$ 0.1	1484.3 $\pm$ 8.6	1732.8 $\pm$ 0.2	55.4 $\pm$ 2.8	4.68	15.3
<b>S2315</b>	196.1 $\pm$ 1.4	305.8 $\pm$ 2.2	734.10 $\pm$ 0.3	1090.4 $\pm$ 0.5		1741.3 $\pm$ 1.7	41.9 $\pm$ 0.4	4.67	15.21
<b>S500</b>	202.4 $\pm$ 0.5	314.7 $\pm$ 0.7	735.70 $\pm$ 0.5	1092 $\pm$ 0.2	1509.6 $\pm$ 34.6	1748.8 $\pm$ 0.5	32.6 $\pm$ 1.3	4.65	15.14
<b>Mag</b>	211.6 $\pm$ 0.1	329.2 $\pm$ 0.2	738.00 $\pm$ 0.1	1094.7 $\pm$ 0 0	1446.6 $\pm$ 0.2	1762.2 $\pm$ 0.1	0 $\pm$ 0	4.63	15.02

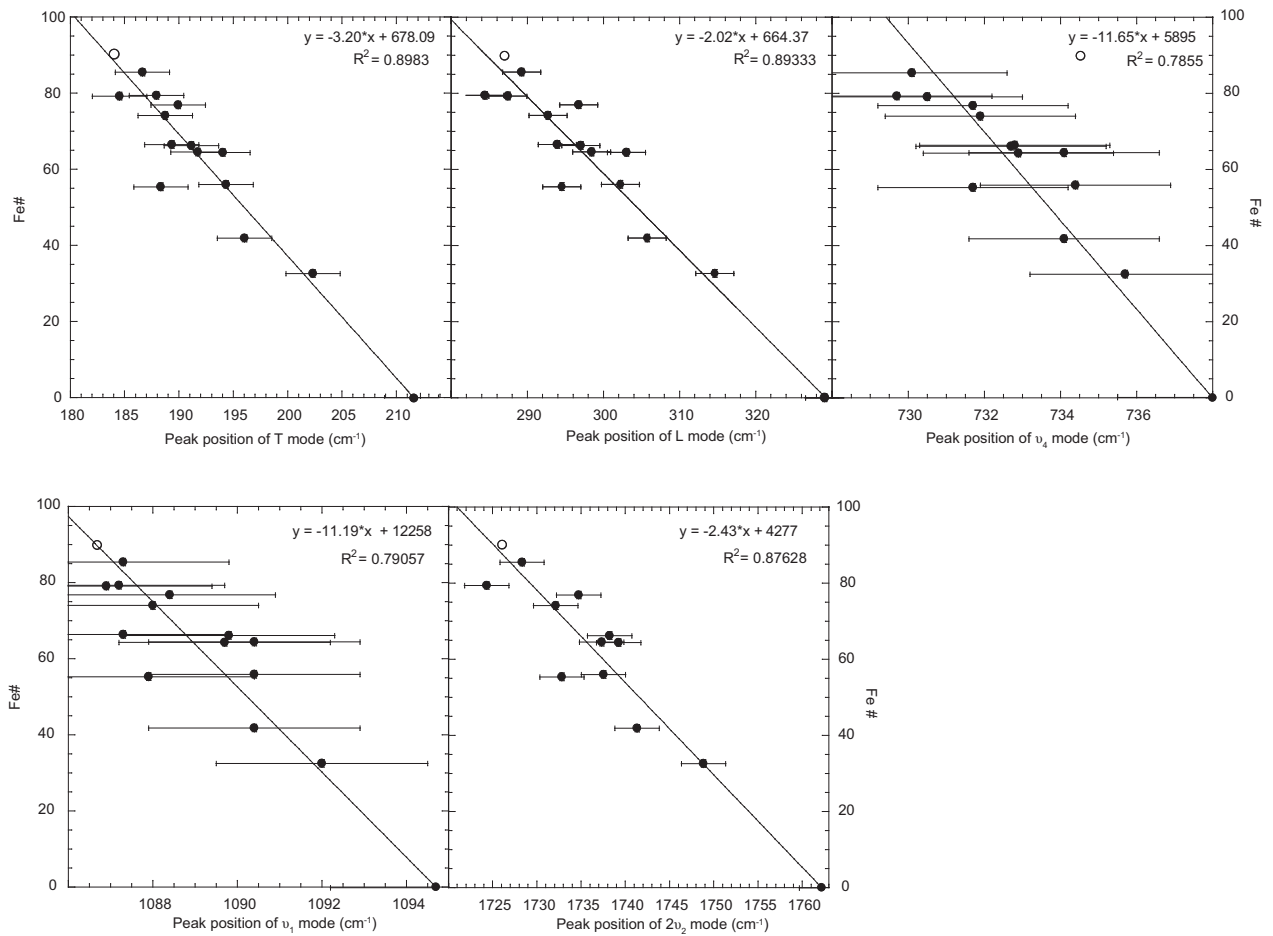
**Table 2 :** The six main Raman peaks positions (T, L,  $\nu_4$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_2$ ), the Fe content ( $Fe_{x100}/(Fe+Mg+Mn+Ca+Al)$ ) and the unit cell parameters determined by powder diffraction for each samples.

## CORRELATIONS BETWEEN Fe CONTENT AND PEAK POSITION

The internal mode  $U_3$  peak positions is of very low intensity in the case of Fe rich carbonates, which makes the proper determination of its position not always possible. Therefore no correlation was searched between the Fe content and this peak position.

The peak  $U_1$  which has the higher intensity shows a total frequency variation of about  $9\text{ cm}^{-1}$ , and regression of the Fe content correlation with the peak position gives a relatively poor correlation ( $R^2=0.79$ ) (Figure 3). The same observation is done for the internal mode  $U_4$  which shows only  $8\text{ cm}^{-1}$  frequency variation and a regression coefficient of 0.78. The little composition dependence of these two modes can be explained as they are related to vibrations in  $(\text{CO}_3)^{2-}$  plane and thus poorly involve the Fe-Mg cations.

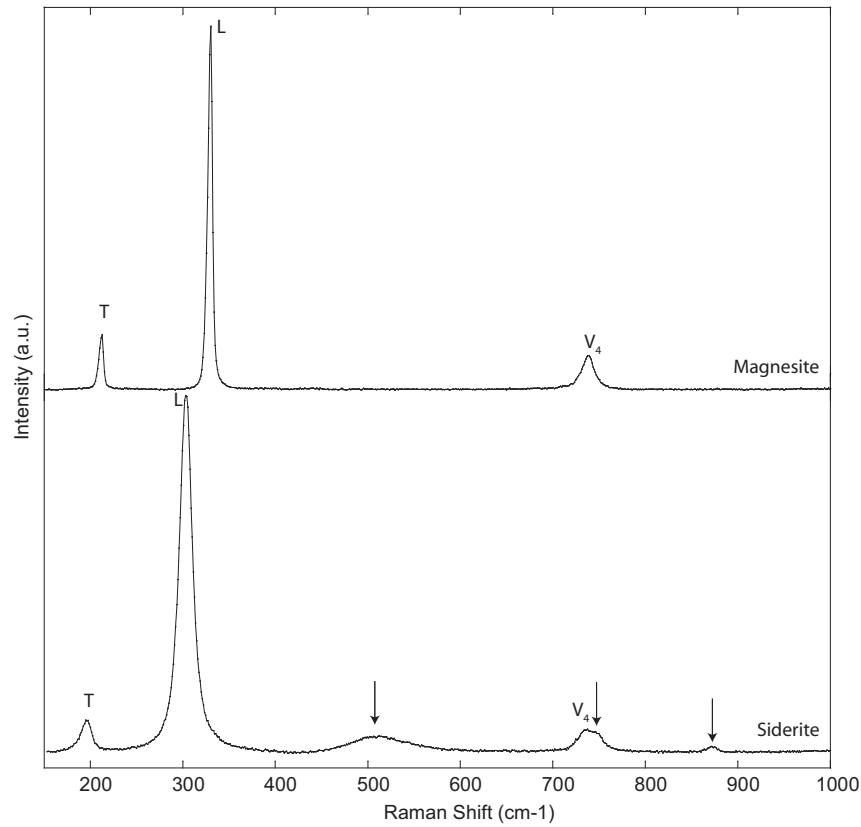
The two lattice modes T and L and the external mode  $2U_2$  which involve cations in the vibration (see Figure 2), show the largest frequency variations ( $27\text{ cm}^{-1}$ ,  $44.7\text{ cm}^{-1}$  and  $37.9\text{ cm}^{-1}$  respectively) and show the best regression ( $R^2 > 0.87$ ) (Figure 3). These Raman peaks positions can thus be used for determining carbonate Fe contents using the equations given in Figure 3.



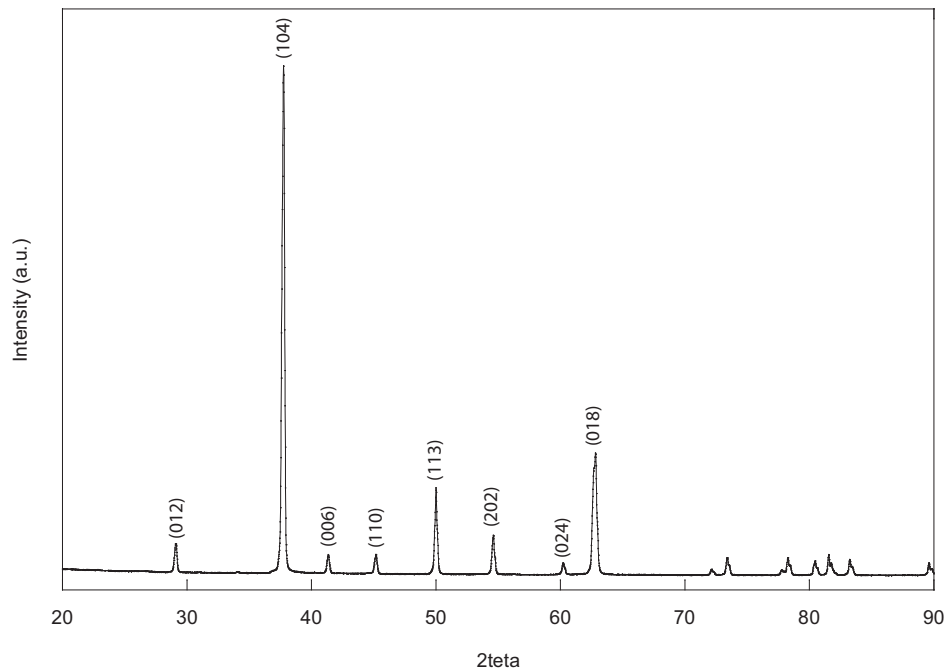
**Figure 3 :** Calibration of the different Raman peaks position versus iron content of the carbonate. Black circle refer to the analyses from this study, and open circle refer to Rividi et al (2010) data on a siderite with composition of:  $(\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.05})\text{CO}_3$ .

In the case of the pure Mg-end member (magnesite), the different peak positions described are in good agreement with the numerous previous studies (Edwards et al. 2005; Rutt and Nicola 1974; Rividi et al. 2010; Bischoff et al. 1985). However, it seems that the Raman peak positions usually ascribed to siderite may not refer to a Fe-pure end member. Rutt and Nicola (1974) for example, reported positions shifted to higher wavenumber compared to P7 sample (for example T is at  $194\text{ cm}^{-1}$ ; L at  $299\text{ cm}^{-1}$  and  $2U_2$  at  $1738\text{ cm}^{-1}$ ). As they used a natural siderite, it is likely that they indeed referred to an Mg-bearing siderite. According to the calibration proposed here, its Fe# would be of  $57 \pm 3$  and its composition would be  $\text{Mg}_{0.42}\text{Fe}_{0.57}\text{CO}_3$ . Rividi et al. (2010), however, reported Raman peak positions for a siderite with a composition of  $\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{CO}_3$ , which is closer to a Fe pure siderite than the sample P7 presented here. Most of peak positions from Rividi et al. (2010) fall close to the correlation line (see open circles in Figure 3) with the exception of the peak corresponding to the mode  $U_4$ . In fact, the position of the internal mode  $U_4$  is harder to determine for iron-bearing carbonates. This is because of the presence of a second peak at  $740\text{--}745\text{ cm}^{-1}$  that is not predicted by the factor group analyses. This peak has been attributed by Langille and O'Shea (1977) to an infrared mode becoming Raman active due to a loss of inversion symmetry as a result of Fe ordering. Here the presence of this second peak is detected by the asymmetric shape of the mode  $U_4$ , and for some samples such as the siderite "Viz", two peaks can be clearly identified (see Figure 4). Uncertainties on the exact  $U_4$  position therefore probably result from details of Fe-Mg ordering in the samples. A second additional peak is observed at  $\sim 871\text{ cm}^{-1}$  in our samples which according to Langille et O'Shea (1977) also results of Fe ordering. Another particularity of Fe-bearing carbonate Raman spectrum is the presence of a broad and low intensity peak at  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ , this peak also reported by Rutt and Nicola (1974) is assigned to the  $\text{Fe}^{2+}$  excitation Langille et O'Shea (1977). All these Raman spectrum pattern differences are shown on Figure 4 which displays the Raman spectra of a Mg end member and of an Fe rich siderite.





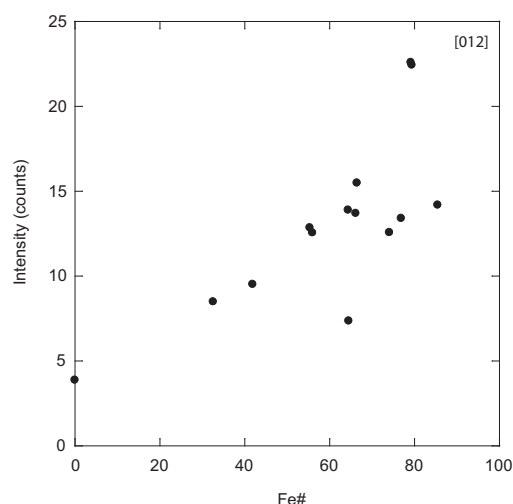
**Figure 4 :** Raman patterns of a magnesite and a siderite (sample Viz) for wavenumbers between 150 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  which show the two internal modes T and L, and the external mode  $U_4$ . Siderite spectra show three additional peaks that are not predicted by factor group analyses: a broad peak at  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , and two small peaks at  $\sim 745 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$  marked by arrows.



**Figure 5 :** Powder XRD pattern of a siderite (sample Viz).

## X-RAY DIFFRACTION

A typical powder XRD pattern obtained on the Mg-siderite “Viz” is presented in Figure 5. Indexation of the Bragg reflexions and determination of the unit cell parameters were done by LeBail refinement. The XRD patterns of Mg rich compositions show several differences with those of Fe rich carbonate XRD patterns in terms of reflexion intensities. Two major variations are observed for the Bragg reflexions [012] and [006]. Figure 6 shows variation of the intensities of one of these peaks with the Fe content of the carbonates. The peak at lower Bragg-angle, [012], is present in an Fe rich composition but not, or of very low intensity in the case of the Mg end member, on the over hand the peak [006] is observed only in Mg rich carbonates. We noted variations of intensities of others reflexions. In good agreement with the study of Graf et al. (1961), we observed a correlation between the intensity of the different diffraction peaks and the composition of the sample. However these data do not enable to provide a calibration for extracting carbonate compositions from the intensities of these peaks, or to study the possible ordering of Fe in the Fe-Mg solid solution. This may come from preferential orientations of grains.



**Figure N°6 :** Evolution of the intensity of the Bragg reflexion [012] with the Fe composition of carbonates.

Results on the unit cell refinements are given in table 2. The unit cell parameters of magnesite ( $a=4.63 \text{ \AA}$ ,  $c=15.02 \text{ \AA}$ ) are in excellent agreement with previous studies (e.g. Graf 1961; Oh et al. 1973; Ross 1997; Markgraf and Reeder 1985). As expected, substitution of Mg by Fe results in a larger volume. The “c” unit cell parameter is strongly related to cation’s radius showing variation of up to  $0.38 \text{ \AA}$  between the two end members. Variation of the cell parameter “a” is less important: it changes by only  $0.07 \text{ \AA}$  between the different carbonate compositions. Unit cell parameters measured on the Fe richer sample P7 are  $a= 4.68 \text{ \AA}$  and  $c=15.33 \text{ \AA}$  which is in good agreement with Graf (1961). In a recent study, Lavina et al (2010), reported unit cell parameters of a siderite of  $a=4.69 \text{ \AA}$  and  $c= 15.43 \text{ \AA}$ ; these probably refer to a pure or quasi pure  $\text{FeCO}_3$  siderite.

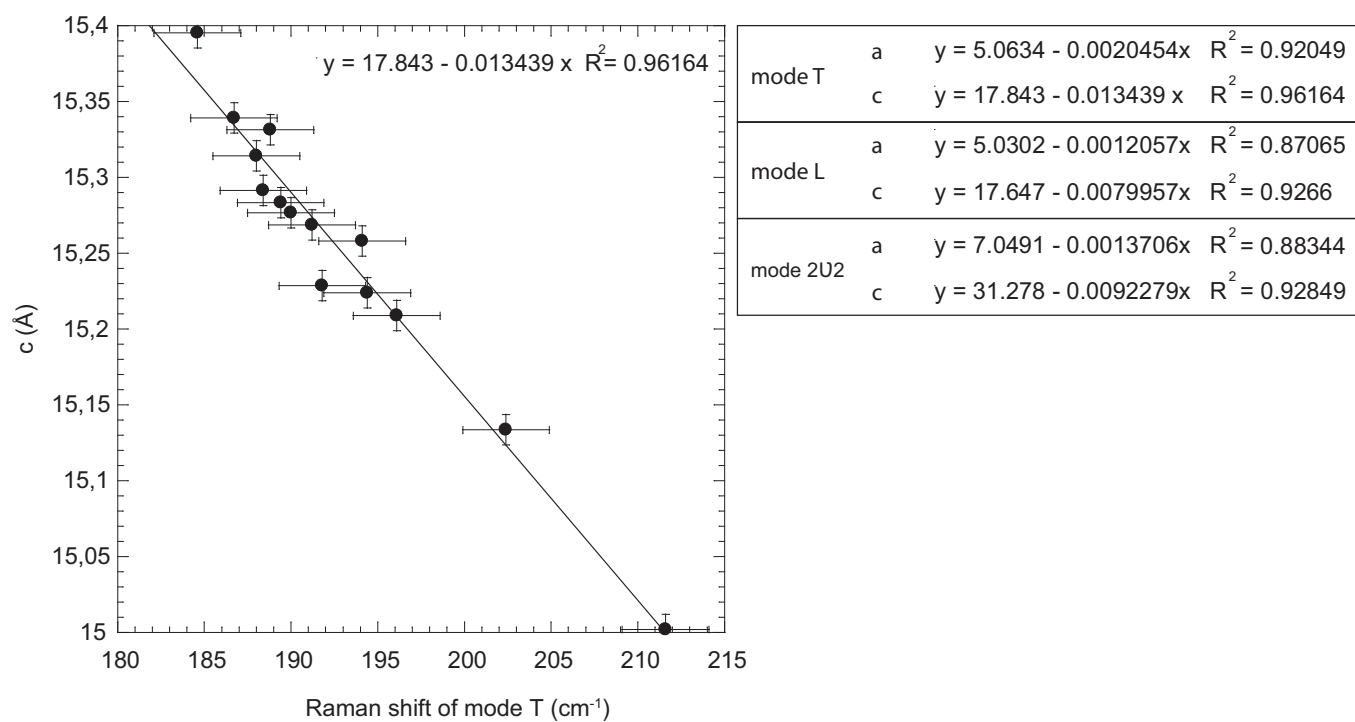
Powder diffraction									
Bragg reflexions	012	104	006	110	113	202	024	018	116
P7	14.18	100.00	11.59	17.59	18.19	23.40	13.09	38.78	25.74
Mar	22.44	100.00	27.95	30.01	37.20	46.19	31.20	75.16	55.90
sidB	22.59	100.00	21.96	29.34	35.51	47.11	31.37	75.18	45.61
Jul	13.39	100.00	11.77	20.16	21.96	31.23	17.27	32.35	32.22
LM	12.57	100.00	20.94	17.50	22.40	26.35	14.82	40.76	32.03
Dus	15.49	100.00	24.09	22.94	28.63	35.31	23.52	50.13	39.84
All	13.70	100.00	33.97	26.87	39.02	41.34	30.11	92.89	71.54
sidA	7.36	100.00	19.80	13.31	13.26	14.19	8.60	26.77	19.71
N12	13.89	100.00	16.82	24.11	28.63	35.22	20.13	54.04	34.05
Viz	12.55	100.00	38.74	28.79	42.67	50.68	33.95	84.49	72.39
BL	12.84	100.00	23.15	15.35	17.71	17.48	12.53	36.07	33.52
S2315	9.52	100.00	19.88	15.18	17.87	19.69	10.42	33.83	24.53
S500	8.49	100.00	35.03	13.75	23.51	24.56	11.88	41.46	30.43
Mag	3.87	100.00	49.88	9.61	27.92	20.65	8.54	39.29	25.79

**Table 3 :** Relative intensities of peaks observed in XRD patterns in arbitrary units. Intensity of (104) peak is assigned to a value of 100.

In figure 7, we proposed a correlation between cell parameters  $a$ ,  $c$  and the Raman peaks position for the three vibrations: T, L and  $2U_2$ . As both cell parameters and Raman peaks frequencies are tightly related to carbonates composition, it is expected to observe a correlation between cell parameters and Raman peaks frequencies. The good regression coefficient ( $R^2 > 0.87$ ) shows the possibility to predict with quite good accuracy unit cell parameters and thus carbonate composition on the Fe-Mg join using Raman spectroscopy.

## VI. CONCLUSION

$Fe^{2+}$  -  $Mg^{2+}$  substitutions in carbonate Fe-Mg solid solutions induce significant shifts of the different Raman peaks positions and variations of the unit cell parameters. Therefore, Raman spectroscopy can be useful for accurate determination of Fe-Mg siderite – magnesite anhydrous solid solutions. In the present study, we provide a calibration of Raman wavenumber shifts to extract the Fe content of the carbonate, but also to relate the unit cell parameters to the Raman peak positions of the three vibrations modes T, L and  $2U_2$ . As Raman spectroscopy is rapid and not destructive, this calibration could find applications for analysing samples in very small quantities, precious samples that cannot be removed or grounded, or for planetary exploration.



**Figure N°7 :** Calibration of unit cell parameter  $a$  and  $c$  versus the peaks position of the three modes T, L,  $2V_2$ .

## RÉFÉRENCES

- Bischoff WD, Sharma SK, Mackenzie FT (1985) carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites - A Raman Spectral Study. *Am Miner* 70 (5-6):581-589
- Couture L (1947) Etude de spectres de vibrations de monocristaux ioniques. *AnnPhys* 17:88-122
- Edwards HGM, Villar SEJ, Jehlicka J, Munshi T (2005) FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectroc Acta Pt A-Molec Bio-molec Spectr* 61 (10):2273-2280. doi:10.1016/j.saa.2005.02.026
- Effenberger H, Mereiter K, Zemmann J (1981) crystal-structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Z Kristall* 156 (3-4):233-243
- Graf DL (1961) crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *Am Miner* 46 (11-2):1283-1316
- Kasting JF (1987) theoretical constraints on oxygen and carbon-dioxide concentrations in the precambrian atmosphere. *Precambrian Res* 34 (3-4):205-229
- Kholodov VN, Butuzova GY (2008) Siderite formation and evolution of sedimentary iron ore deposition in the Earth's history. *Geol Ore Depos* 50 (4):299-319. doi:10.1134/s107570150804003x
- Kuebler KE, Jolliff BL, Wang A, Haskin LA (2006) Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochim Cosmochim Acta* 70 (24):6201-6222. doi:10.1016/j.gca.2006.07.035
- Langille DB, Oshea DC (1977) Raman-spectroscopy studies of antiferromagnetic  $\text{FeCO}_3$  and related carbonates. *J Phys Chem Solids* 38 (10):1161-1171
- Larson AC, Von Dreele RB (1994) General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86
- Lavina B, Dera P, Downs RT, Yang WG, Sinogeikin S, Meng Y, Shen GY, Schiferl D (2010) Structure of siderite  $\text{FeCO}_3$  to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition. *Phys Rev B* 82 (6). doi:064110  
10.1103/PhysRevB.82.064110
- Markgraf SA, Reeder RJ (1985) high-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am Miner* 70 (5-6):590-600
- Morris RV, Ruff SW, Gellert R, Ming DW, Arvidson RE, Clark BC, Golden DC, Siebach K, Klingelhofer G, Schroder C, Fleischer I, Yen AS, Squyres SW (2010) Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover. *Science* 329 (5990):421-424. doi:10.1126/science.1189667

- Oh KD, Morikawa H, Iwai S, Aoki H (1973) crystal-structure of magnesite. *Am Miner* 58 (11-1):1029-1033
- Rividi N, van Zuilen M, Philippot P, Menez B, Godard G, Poidatz E (2010) Calibration of Carbonate Composition Using Micro-Raman Analysis: Application to Planetary Surface Exploration. *Astrobiology* 10 (3):293-309. doi:10.1089/ast.2009.0388
- Ross NL (1997) The equation of state and high-pressure behavior of magnesite. *Am Miner* 82 (7-8):682-688
- Rutt HN, Nicola JH (1974) Raman-spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Physics C-Solid State Physics* 7 (24):4522-4528
- Smith DC (2005) The Ramanita (c) method for non-destructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts. *Spectroc Acta Pt A-Molec Biomolec Spectr* 61 (10):2299-2314. doi:10.1016/j.saa.2005.02.029
- White WB (1974) The carbonate minerals. . In: Farmer VC (ed) *The Infra-red Spectra of Minerals*. Mineralogical Society Monograph, vol 4. Mineralogical Societ, London, pp 227-284
- Zemann J (1981) crystal-chemistry of carbonates. *Z Kristall* 154 (3-4):235-235

## **CHAPITRE 4 : RESULTATS**





## I OBJECTIF ET RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE

Afin d'apporter de nouvelles données expérimentales sur la stabilité des carbonates dans le manteau terrestre, nous avons entrepris des expériences en cellules à enclumes en diamant dans le domaine de pression et de température du manteau inférieur : 40-105 GPa et 1500-3900 K. Les deux types d'expériences expliquées en chapitre III, c'est-à-dire la transformation d'un assemblage d'oxydes et la transformation de carbonates naturels ont été effectuées pour différentes compositions de la solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  des carbonates. Tous les échantillons ont été caractérisés *in situ* par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman et *ex situ* par les différentes méthodes analytiques de la microscopie électronique et en particulier la spectroscopie EELS, mais aussi par des mesures STXM.

L'étude d'une nouvelle phase très particulière, observée à partir de 80 GPa pour une composition riche en magnésium, fait l'objet d'un premier article « New host for carbon in the deep Earth » tandis que le second article « Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle » regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour une composition riche en fer.

Notre étude montre la possibilité de recombinaison des oxydes en carbonates ou en polymorphes de haute-pression des carbonates. Les expériences faites pour des pressions inférieures à 80 GPa amènent à la formation de carbonate dans la structure des conditions à l'ambiante (R-3c). Ce pendant, en accord avec les prédictions de certaines études théoriques (Panero et Kabbes, 2008, Oganov et al., 2008), nos expériences nous ont permis de mettre en évidence une première transition de phase de la magnésite  $\text{MgCO}_3$  à environ 80-85 GPa. Cette observation a été faite aussi bien à partir de  $\text{MgCO}_3$  qu'un assemblage  $\text{MgO} + \text{CO}_2$ . Les diagrammes de diffraction indiquent une structure monoclinique de groupe d'espace P21/c, qui selon l'arrangement des atomes peut correspondre à une structure de type pyroxène (Panero et Kabbes, 2008) ou la structure de la phase de haute-pression « phase II » (de groupe d'espace C2/m) prédite par les calculs *ab-initio* d'Oganov et al. (2008). Dans les deux structures le carbone forme des groupements tétraédriques  $(\text{CO}_4)^{4-}$ . Cependant dans le cas de structure de type pyroxène ces groupements  $(\text{CO}_4)^{4-}$  sont agencés sous la forme de chaînes, alors que dans le cas de la phase de haute-pression proposée par Oganov et al. (2008) les groupements  $(\text{CO}_4)^{4-}$  sont regroupés par trois sous la forme « d'anneaux »  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$ . Les deux possibilités ont été envisagées, mais seule la phase II proposée par Oganov et al. (2008) permet d'obtenir un changement de densité réaliste (+10% dans le cas de la phase II d'Oganov et al (2008), contre -25% dans le cas d'une structure de type pyroxène).

Dans le cas des expériences faites à partir de compositions plus riches en fer  $\text{Mg}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{CO}_3$  et  $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O} + \text{CO}_2$ , la même phase de haute pression est observée par diffraction de rayon X *in situ* à partir de 80 GPa. Les analyses EELS et STXM faites sur la lame FIB des échantillons récupérés permettent de mettre en évidence des caractéristiques spectroscopiques particulières associées à cette phase :

- Les analyses au seuil  $L_{2,3}$  du fer indiquent une composition riche en  $Fe^{(III)}$ .
- Le seuil K du carbone présente un pic légèrement déplacé vers les plus hautes énergies et plus large que le pic des carbonates ( $290,8 \pm 0,6$  eV au lieu de 290,3 eV). D'après les calculs de structures électroniques effectués par A. Gloter et réalisés selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce pic est la signature de la présence d'anneaux ( $C_3O_9$ )<sup>6-</sup>. Un deuxième pic, observé à 287,35 eV, est attribué à la présence de nano-bulles ou inclusions de monoxyde de carbone CO dans la phase de haute pression du carbonate.

Le changement de phase est donc accompagné de réactions d'oxydoréduction qui se traduisent par l'oxydation du fer présent dans le carbonate et la réduction d'une partie du carbone des groupements  $(CO_3)^{2-}$  ou  $CO_2$ .

Faute de sidérites pures ( $FeCO_3$ ), seules des expériences à partir de mélange d'oxydes ont été faites pour le pôle pur Fe :  $FeO + CO_2$ . Ces expériences montrent la formation d'une phase de haute-pression de  $FeCO_3$  dès 40 GPa. Cette deuxième phase est aussi de structure monoclinique et présente des caractéristiques spectroscopiques déterminées par des mesures STXM, proches de la phase de haute-pression de  $(Mg,Fe)CO_3$ .

- Au seuil K du carbone, est observé de nouveau le pic attribué à la présence de nano-bulles ou inclusions de monoxyde de carbone CO dans la phase de haute pression du carbonate (287,35 eV), ainsi qu'un pic large et décalé vers les plus hautes énergies par rapport au pic des carbonates : à 290,67 eV.

- Les analyses au seuil  $L_{2,3}$  du fer indiquent une composition riche en  $Fe^{(III)}$ .

Le changement de phase dans le cas d'une composition  $FeCO_3$  s'accompagne aussi de réactions d'oxydoréduction.

Nos observations montrent aussi la possibilité d'avoir coexistence de phases porteuses de carbone oxydé et de carbone réduit en équilibre dans les conditions P-T du manteau inférieur. Le carbone serait alors stocké sous la forme d'un assemblage de carbone oxydé (carbonates ou bien phases de haute-pression de carbonates suivant les conditions P-T) en équilibre avec du carbone réduit (diamants). Ce type d'assemblage a récemment été proposé dans les conditions P-T du manteau supérieur par Stagno et Frost (2010). Ce résultat pourrait avoir de l'importance pour de futures modélisations de l'état d'oxydoréduction et de la fusion du manteau profond.

*PNAS, in press*

**E. Boulard <sup>1</sup>, A. Gloter <sup>2</sup>, A. Corgne <sup>1,3</sup>, D. Antonangeli <sup>1</sup>, A.L. Auzende <sup>1</sup>,  
J.P. Perrillat <sup>4,5</sup>, F. Guyot <sup>1</sup> and G. Fiquet <sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés,  
Institut de Physique du Globe de Paris,  
Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7590,  
Université Paris Diderot, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Solides,  
Université Paris Sud 11, CNRS UMR 8502, F-91405 Orsay, France

<sup>3</sup> Laboratoire de Dynamique Terrestre et Planétaire,  
Observatoire Midi-Pyrénées,  
UMR 5562, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>4</sup> European Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble cedex, France

<sup>5</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, Lab. de Sciences de la Terre,  
UMR5570 CNRS - ENS Lyon - UCB Lyon1,  
2 Rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne

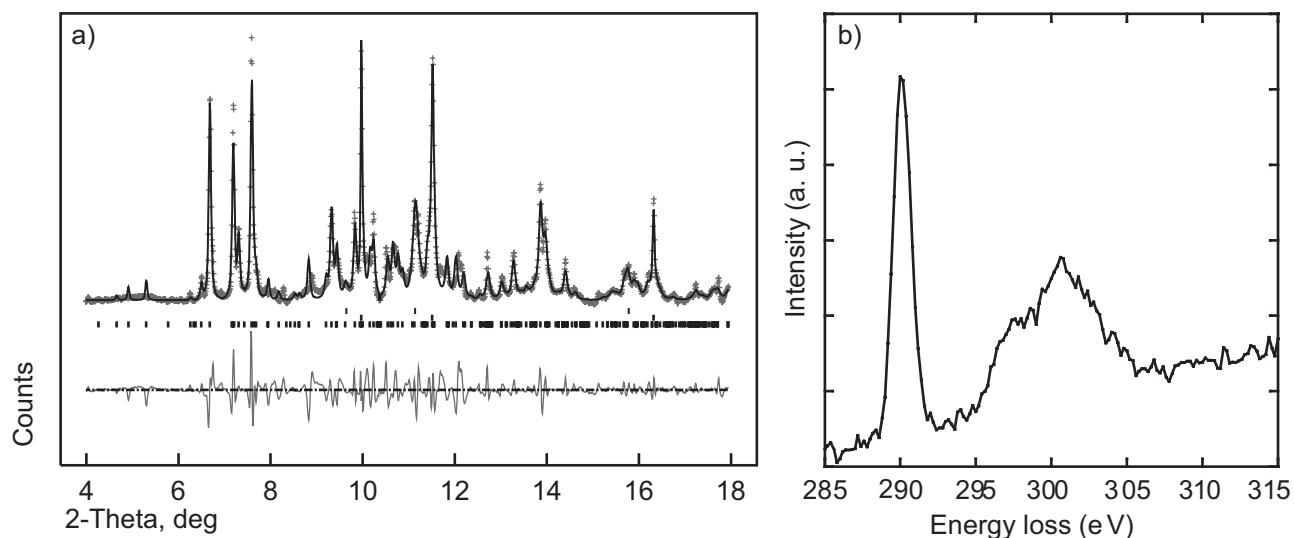
**The global geochemical carbon cycle involves exchanges between the Earth's interior and the surface. Carbon is recycled into the mantle via subduction mainly as carbonates, and is released to the atmosphere via volcanism mostly as CO<sub>2</sub>. The stability of carbonates versus decarbonation and melting is therefore of great interest for understanding the global carbon cycle. For all these reasons, the thermodynamic properties and phase diagrams of these minerals are needed up to core mantle boundary conditions. However, the nature of C-bearing minerals at these conditions remains unclear. Here we show the existence of a new Mg-Fe carbon-bearing compound at depths greater than 1800 km. Its structure, based on three-membered rings of corner-sharing (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> tetrahedra, is in close agreement with predictions by first principles quantum calculations (Oganov et al. 2008). This high-pressure polymorph of carbonates concentrates a large amount of Fe<sup>(III)</sup> as a result of intracrystalline reaction between Fe<sup>(II)</sup> and (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> groups schematically written as 4FeO + CO<sub>2</sub> -> 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C. This results in an assemblage of the new high-pressure phase, magnetite and nano-diamonds.**

Carbonates are the main form of carbon-bearing minerals which can be transported deep in the Earth's mantle via subduction of the oceanic lithosphere (1). This subducted component is considered to contribute significantly to the lower mantle carbon (C) reservoir along with primordial C (2-3). Because of its very low solubility in deep Earth's minerals (4-5),

C is likely to be present as a separate phase, either as carbonates or as diamonds. Several studies have suggested that magnesium carbonate (magnesite) could become the main host for C at depth at the expense of calcite and dolomite (6-8). Other models proposed that carbonates in equilibrium with peridotite would become reduced into diamonds at lower mantle conditions (9). However, as observed in the upper mantle, heterogeneities of the lower mantle redox state probably exist: for instance, subduction zones are made of more oxidized materials (10) that could survive on long time scales. Coexistence of both reduced and oxidized species in the deep Earth is also suggested by examples such as CO<sub>2</sub>-rich kimberlitic magmas which have transported diamonds to the surface (11-12) and some carbonate inclusions that were found in diamonds from the lower mantle (13-14). Results of high-pressure experiments on carbonate stability suggest that the rhombohedral structure of MgCO<sub>3</sub>-magnesite is stable up to 115 GPa at 2000-3000K, but that it adopts a new structure at higher pressures (8). However, first principle calculations predicted magnesite transformations into phases built with (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> tetrahedral groups at 82 GPa and a transformation into pyroxene-like structures is expected at 160 GPa (15-17). Considering the average Fe/Mg molar ratio of 0.12 in the Earth's mantle, the composition of carbonates is likely to lie between those of magnesite and the iron end-member FeCO<sub>3</sub>-siderite, the two phases being known to form a continuous solid solution. So far, transformations of iron-bearing carbonates have rarely been examined. Siderite is known to be stable up to at least 47 GPa and 2000 K (18), and up to 90 GPa at ambient temperature (19). Overall, the structural behaviour of siderite and magnesite end-members is thought to be similar because the effect of size mismatch between Fe<sup>(II)</sup> and Mg atoms is compensated by a spin transition in Fe<sup>(II)</sup> (19-20).

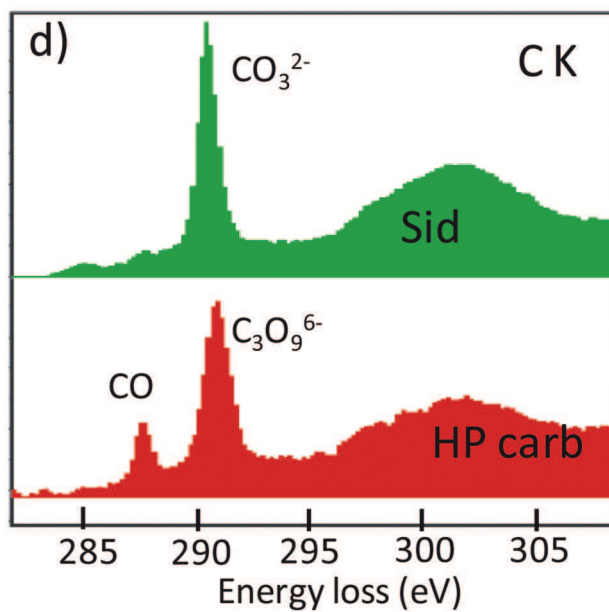
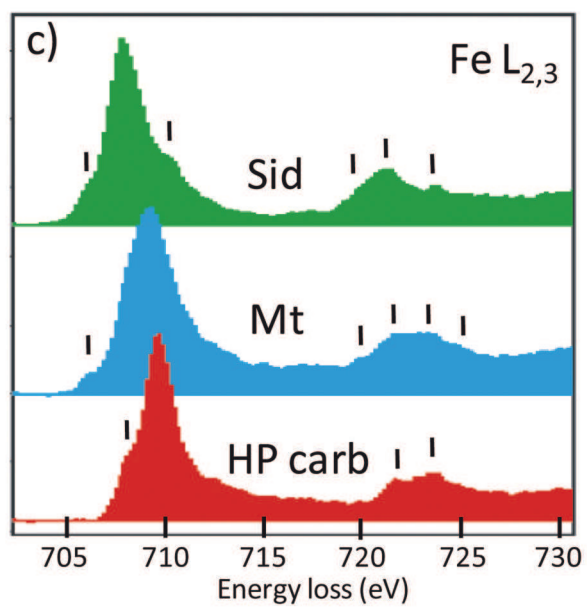
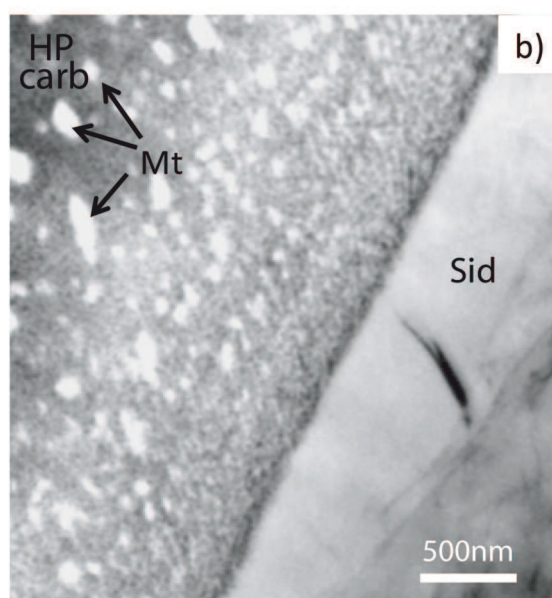
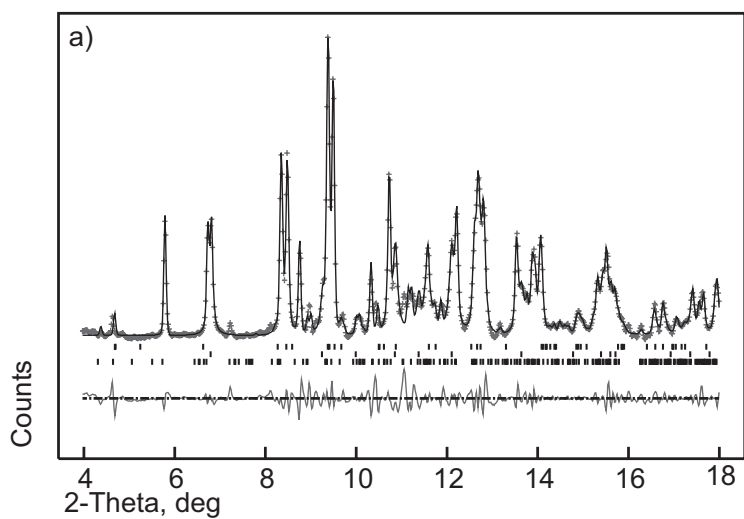
## RESULTS

Consistent conclusions about the stability of a new high-pressure carbon-bearing compound can be drawn for both MgCO<sub>3</sub> and the assemblage MgO + CO<sub>2</sub>. In the two cases, X-ray diffraction (XRD) patterns collected at comparable pressure (P) and temperature (T) (about 80 GPa-2400 K) show several new peaks which cannot be attributed to the known structures of MgO and CO<sub>2</sub> oxides nor to magnesite. Rather, they indicate that a new structure is stabilized in this pressure range. A typical XRD pattern of the assemblage of MgO + CO<sub>2</sub> obtained at 82 GPa and 2335 ± 100 K is shown in Fig 1a. Upon quenching to room temperature, the new phase is back-transformed to the low-pressure magnesite structure. Electron energy loss spectroscopy (EELS) analyses performed on the recovered samples are consistent with *in situ* observations. Figure 1b shows an EELS spectrum collected at the C K-edge on the recovered sample made from the assemblage MgO + CO<sub>2</sub>. The sharp peak located at 290.3 eV is characteristic of (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> carbonate groups (21). In addition, the measured stoichiometry deduced by EELS analysis indicates an MgCO<sub>3</sub> composition. Therefore, the new high-pressure phase is an isochemical polymorph of magnesite.



**Figure 1 : a)** X-ray diffraction pattern of a sample obtained from the transformation of periclase in CO<sub>2</sub> confining medium at 82 GPa and 2350 ±150 K. Crosses represent observed data after subtraction of the background and solid line the profile refinement. For this refinement we used an assemblage of untransformed periclase (upper ticks), platinum (middle ticks), and the new high-pressure phase (lower ticks). Residual between observations and fit is shown below the spectrum. **b)** C-K edge EELS spectrum done on the recovered sample.

Above 80 GPa, natural siderite-rich sample transformed at 1850-2300 K yield XRD reflections similar to those obtained in the MgCO<sub>3</sub> samples described above, together with reflections of an iron oxide (Fig. 2a). This suggests the formation of a high-pressure carbon-bearing phase on the Mg-Fe join. In contrast with the MgCO<sub>3</sub> end-member, this high-pressure Fe-bearing structure is quenchable. Subsequent TEM analyses made on the recovered sample show the presence of three different phases: a relic of untransformed (Fe<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>)CO<sub>3</sub>-siderite, the new phase and an iron oxide (Fig. 2b). EELS spectra obtained at iron L<sub>2,3</sub>-edges are presented in Fig. 2c; some spectra match well with a remnant siderite crystal, with features similar to Fe<sup>(II)</sup> bearing phase's spectra obtained with same energy resolution (22). The presence of magnetite is also confirmed with our EELS analysis. The fine structure of the Fe L<sub>2,3</sub>-edges of the new phase shows unambiguously fine structures expected in Fe<sup>(III)</sup> bearing minerals (22-23) and quantification according to (24) shows that at least about ¾ of iron is present under Fe<sup>(III)</sup> oxidation state. EELS data from the C K-edge (Fig. 2d) confirm the presence of a remnant siderite and show a new spectroscopic signature for the transformed carbonate with a main peak shifted at 290.7 eV. The smaller peak at 287.5 eV corresponds to the presence of carbon monoxide CO (25) probably present as inclusions / nanobubbles that give the particular microstructure of this high-pressure phase (Fig. 2b). As discussed below, these inclusions are produced during the formation of the high-pressure polymorph of carbonate. EELS measurements indicate element ratios that are different from the initial carbonate: Fe/C~0.61 ± 0.07 and Fe/O~0.22 ± 0.02.





**Figure 2 :**

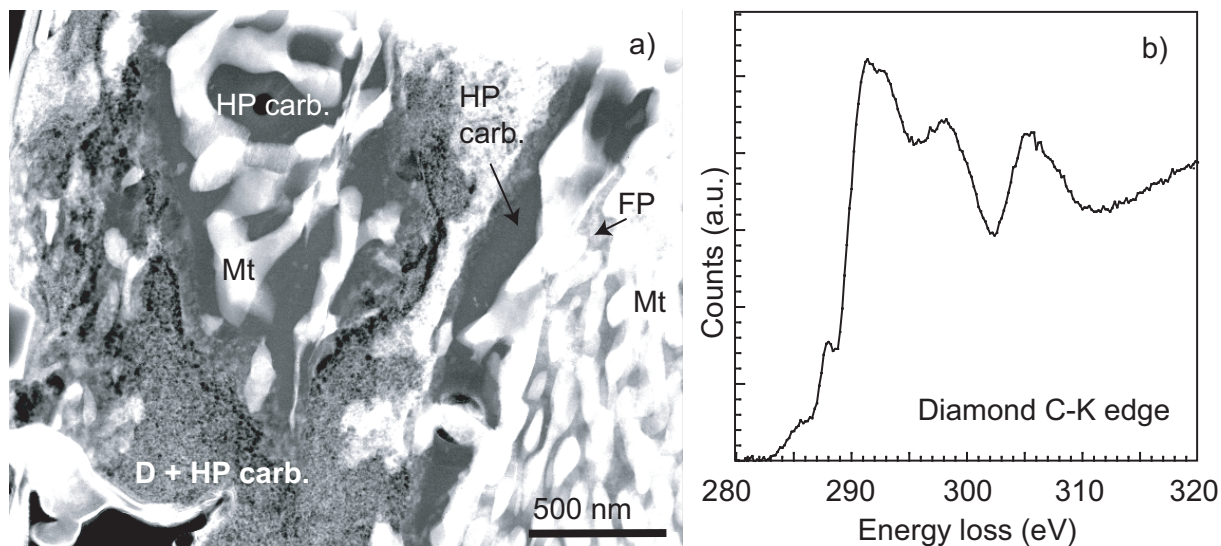
**a)** X-ray diffraction pattern collected at 80 GPa and room temperature of siderite transformed at 1850- 2300K. Crosses represent observed diffraction data and solid line the profile refinement. The background has been subtracted. For the refinement we used an assemblage of high-pressure polymorph of magnetite (37)– upper ticks, untransformed siderite (space group  $R\text{-}3c$ ) –middle ticks, and the new high-pressure phase (lower ticks). Residual between observations and fit is shown below the spectrum.

**b)** STEM high angle annular dark field showing the untransformed siderite (Sid), the iron oxide (Mt for magnetite) and the transformed carbonate (HP carb.) appearing as a dark grey uniform matrix in the left side of the image.

**c)** EELS spectra collected on the recovered sample. These spectra provide qualitative information on the  $\text{Fe}^{(III)}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of each phase(23-24) and noticeable features have been indicated by small bars and can be compared with reference siderite, magnetite and  $\text{Fe}^{(III)}$  oxide of reference (22). Spectrum collected on the untransformed carbonate shows a high intensity peak at 707.7 eV that indicates the main iron speciation to be  $\text{Fe}^{(II)}$ . In the case of the iron oxide, the broad  $L_3$  peak at 707-709 eV with no splitting is characteristic of magnetite, while the  $L_2$  shows many sub-splitting and an intermediate energy position between pure ferric and ferrous iron that is typical of a mixed valence of magnetite (23). The spectrum collected in the new phase shows a  $L_3$  line at higher energy loss than in carbonate groups with a fine structure indicating the main iron speciation to be  $\text{Fe}^{(III)}$ .

**d)** C K-edge spectra collected in the untransformed and transformed carbonate phases. In the case of siderite relic, the peak at 290.3 eV corresponds to planar  $(\text{CO}_3)^{2-}$  carbonate groups. In the spectrum collected in the transformed carbonate, the slightly broader peak at 290.7 eV is attributed to the tetrahedral  $(\text{CO}_4)^{4-}$  forming rings of  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$ . Presence of CO can also be detected in intimate association with the new phase.

Transformation of  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O} + \text{CO}_2$  at 105 GPa and  $\sim 2850$  K led to the formation of the assemblage of a relic of unreacted material  $(\text{M}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$ , a high pressure phase of magnetite and the same new high-pressure phase. This assemblage was observed by XRD and further confirmed by analytical transmission electron microscopy (ATEM) (Fig. 3a). Nano-diamonds were also identified by electron diffraction and EELS spectroscopy performed at the C K-edge (Fig 3b).

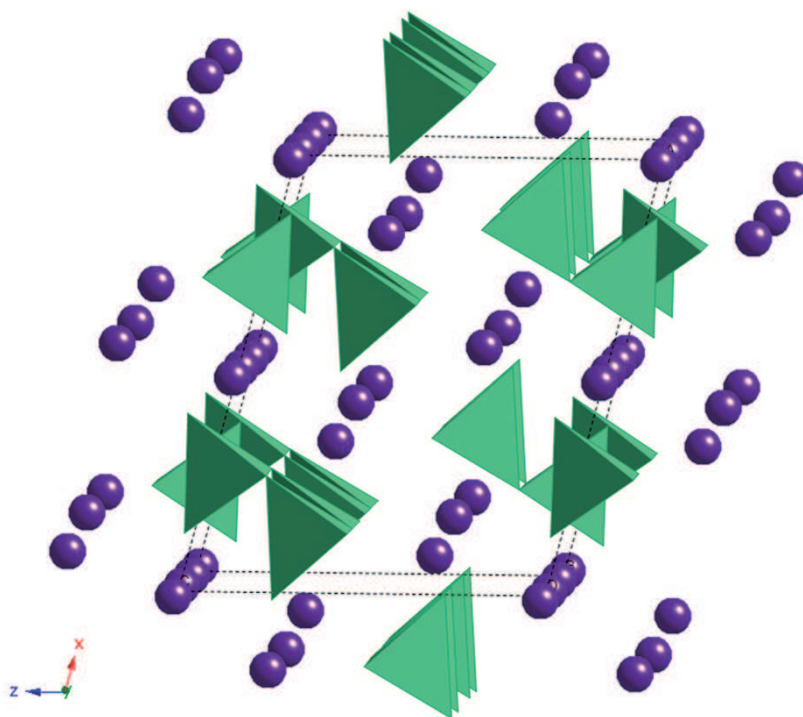


**Figure 3:** *a)* TEM image of the recovered sample from the ferropericlase +  $\text{CO}_2$  experiment. Magnetite (Mt), high-pressure carbon-bearing phase (HP carb.), ferropericlase (FP) and nano-diamonds (D) are present. *b)* C K-edge EELS spectrum of nano-diamonds observed in the recovered sample. The spectrum presents the absorption edge at 289 eV and the dip at 303 eV is characteristic of diamond C K-edge(38-39).

## DISCUSSION

Refinement of the high pressure and high temperature XRD patterns allowed the identification of the high-pressure carbon-bearing structure. XRD patterns are consistent with phase II of magnesite (space group  $\text{C2/m}$ ) suggested by theoretical calculations within this pressure range (15). However, the quality of the fit is considerably improved when using instead a slightly less symmetric lattice with space group  $\text{P21/c}$  (Supporting information (SI) Table S1). This structure shown in Fig. 4 is made of groups of three  $(\text{CO}_4)^{4-}$  tetrahedra sharing one corner, which constitute  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$  rings. The lattice parameters are:  $a=8.39$  Å,  $b=6.41$  Å,  $c=6.82$  Å,  $\beta=105.49^\circ$  ( $V=354.7$  Å<sup>3</sup>) in the case of  $\text{MgO} + \text{CO}_2$  at  $P=82$  GPa and  $T=2350 \pm 150$  K and  $a=8.37$  Å,  $b=6.37$  Å,  $c=6.80$  Å,  $\beta=104.57^\circ$  ( $V=351.7$  Å<sup>3</sup>) in the case of  $\text{MgCO}_3$  at  $P=85$  GPa and  $T=2400 \pm 150$  K in the case of  $\text{MgCO}_3$  (Table S2). In the later case assuming a number of

formula unit per cell of 12 (15), a density of 4.76 g/cm<sup>3</sup> is obtained corresponding to a density difference of about +10% with respect to the low pressure structure at the same P-T conditions. Due to the incorporation of relatively smaller Fe<sup>(III)</sup> atoms, the volume of the new Fe-bearing phase is about 10% smaller than the one of the magnesian end-member (Table S2) and we obtained  $a=7.72 \text{ \AA}$ ,  $b=6.41 \text{ \AA}$ ,  $c=6.57 \text{ \AA}$ ,  $\beta=101.31^\circ$  ( $V=319.0 \text{ \AA}^3$ ) in the case of  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O} + \text{CO}_2$  at  $P=105 \text{ GPa}$  and  $T=2850 \pm 150 \text{ K}$  and  $a=7.83 \text{ \AA}$ ,  $b=6.37 \text{ \AA}$ ,  $c=6.73 \text{ \AA}$ ,  $\beta=101.97^\circ$  ( $V=328.9 \text{ \AA}^3$ ) in the case of  $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{CO}_3$  at  $P=80 \text{ GPa}$  and room temperature.

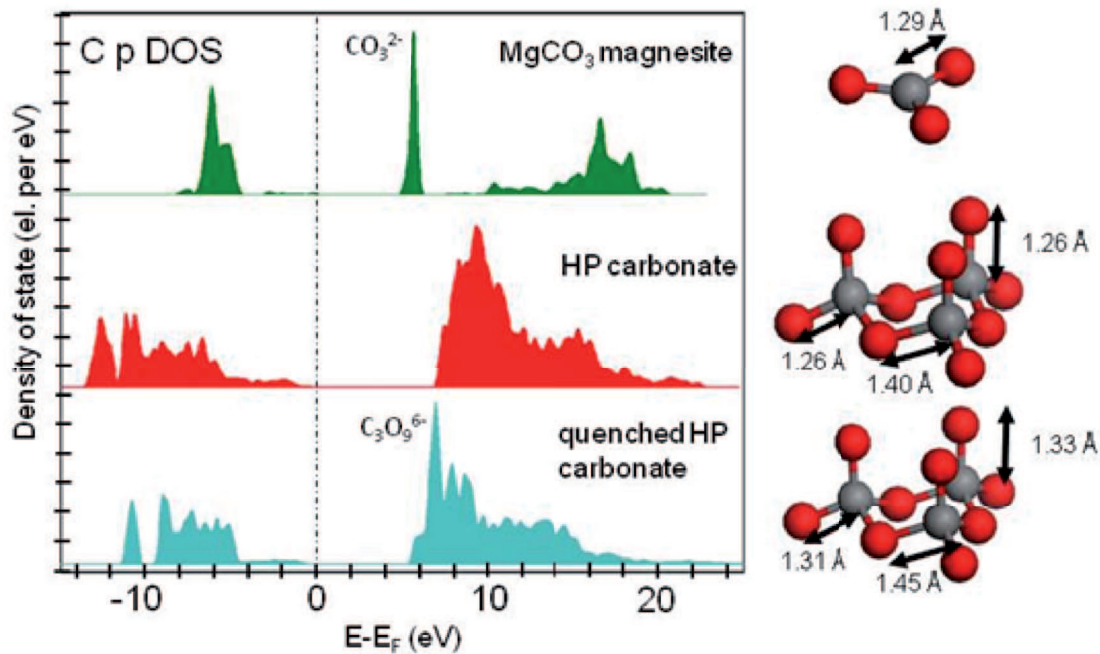


**Figure 4 :** Structure of the new high-pressure phase in space group  $P21/c$  related to phase II of magnesite proposed by theoretical calculation(15).  $(\text{CO}_4)^+$  tetrahedra appear in green and magnesium atoms are shown as violet spheres.

Since no reference of EELS spectra exist for that new high-pressure phase, density functional theory (DFT) calculations of the unoccupied electronic density of state have been performed. The magnesite density of state shows a narrow peak at around 5 eV above the Fermi level that corresponds to the observed C K-edge and its “molecular” style  $(\text{CO}_3)^{2-}$  signature (Fig. 5). The density of state obtained for the new high-pressure carbon-bearing phase does not show any “molecular”  $(\text{CO}_3)^{2-}$  peak but rather a broad band at higher energy (from 7 to 11 eV). The crystal density is of 4.79 g.cm<sup>-3</sup> at the pressure of 80 GPa. The geometry of  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$  rings can be seen on the right-hand side of Fig. 5.

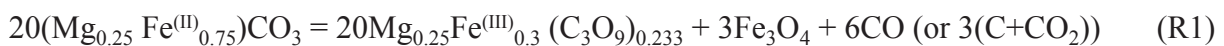
In order to see how the tetrahedral  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$  rings change during the de-compression, structures have been relaxed at ambient conditions. The result obtained is shown at the bottom (density is 3.60 g.cm<sup>-3</sup>) and the C-O bond lengths increase. From 80 GPa to 0 GPa the C-O-C angle also evolves from around 110-112° to 115-118°, which are values in agreement with

published tetrahedral distortion (15). These structural changes have a strong influence on the unoccupied density of state. Indeed, as expected for less dense structures the overall unoccupied density of state shifts to lower energy. Narrow peaks are present and correspond to tetrahedral  $(C_3O_9)^{6-}$  rings, whose “molecular” signatures are similar to those observed by EELS in samples recovered from high pressure experiments (*i.e.* a peak observed at around 290.7 eV ).



**Figure 5 :** DFT calculations for electronic density of state of the carbon atoms (*p* orbital symmetry). This unoccupied density of state roughly corresponds to the excitation probed by EELS at the C K-edge (excitonic effects are neglected in the calculation).

In Fe-bearing experiments, a large amounts of  $Fe^{(III)}$  is incorporated in the new structure. No Pt was present in these experiments and thus Pt had no interference with this redox reaction. The redox partner for  $Fe^{(III)}$  formation could eventually be  $Fe^0$  as observed for high-pressure silicates such as perovskite (9).  $Fe^0$  may have been an intermediate partner; however no evidence of  $Fe^0$  was observed in the recovered samples. We argue that the incorporation of  $Fe^{(III)}$  is more likely due to an oxidized carbon partner. We propose oxidation of iron is balanced by partial reduction of carbon-bearing molecular structures such as  $(CO_3)^{2-}$  or  $CO_2$ , according to the following chemical reaction:



This reaction implies elemental ratio of : Fe/C~0.43 and Fe/O~0.14 in the new  $Fe^{(III)}$ -bearing phase, in reasonable agreement with EELS estimations on the recovered sample.

## CONCLUSION

Our study provides the first direct evidence for the recombination of CO<sub>2</sub> with other oxides to form a new high-pressure carbon-bearing phase at P-T conditions close to the lower mantle geotherm. This suggests a strong stability of this phase against dissociation into simple oxides. Also, the preference of the new high-pressure phase for Fe<sup>(III)</sup> implies reduction of part of the carbon, following the chemical reaction R1. It shows experimentally the coexistence of oxidized and reduced species of carbon at lower mantle conditions. This behaviour might be due to a strong thermodynamic stability of the new carbon-bearing phase. However, for this new phase to be actually present in the deep lower mantle, carbonates must be preserved during deep subduction. Although the lower mantle assemblage is speculated to induce reducing conditions (9), carbonates could remain stable at depths if isolated from the surrounding mantle, for instance in a relatively cold subducted slab where oxygen fugacity, as controlled by the local mineral assemblage, is locally higher (10,26). This fraction of surviving carbonates may be transported beyond 1800 km depth, where transformation into the newly observed Fe<sup>(III)</sup>-bearing phase would occur.

## MATERIALS AND METHODS

Two types of experiments have been conducted, with starting materials being either natural carbonate samples or a stoichiometric intimate assemblage of pure oxides. Grounded natural carbonates of two compositions on the iron-magnesium join, MgCO<sub>3</sub>-magnesite and (Fe<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>)CO<sub>3</sub>-siderite were provided by the mineralogical collection of University of Pierre et Marie Curie (Paris) and loaded in symmetric Mao-type diamond-anvil cell without pressure transmitting medium. Clear inclusion-free crystals were chosen and analysed by electron microprobe showing very little minor elements content (Table S3). Moreover, in order to test the recombination of oxides, synthetic periclase (MgO) and ferropericlase (M<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)O were loaded into CO<sub>2</sub> gas. For Mg end-member experiments using MgCO<sub>3</sub> and MgO as starting material, finely grounded powdered platinum (platinum black) was incorporated and used as infrared absorber. Samples were pressurized at ambient temperature, and then heated using the double-sided heating system available on the high-pressure beam line ID-27 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (27). Hot spots developed on the sample (and transformed areas) are of the order of 20 µm in diameter. Angle dispersive X-ray diffraction (XRD) pattern were collected *in situ* at high pressure and at high temperature, with a beam focused down with KB mirrors to 1.7x2.3 µm FWHM at 33.3 keV (wavelength of 0.3738Å), so as to minimize the influence of lateral temperature gradients in X-ray diffraction patterns. Typical exposure time was about 90 s at high pressure – high temperature. About 2 hours of heating at 2000-2500K were applied to transform the samples. Pressure was measured using ruby



fluorescence at room temperature (28) and the thermal equation of state of platinum (29) at high temperature. Temperatures were measured by spectro-radiometric analysis of thermal emission spectra (30). The diffraction images were integrated with the Fit2d software (31), and the one-dimensional diffraction patterns were processed with the GSAS software package (32) using the LeBail method to identify phases and determine lattice parameters.

Analyses of recovered samples were carried out on carefully selected regions of interest, at the center of transformed area. The recovered samples were then thinned to electron transparency ( $\sim 100$  nm) by the focused ion beam (FIB) method prior to observations in scanning transmission electron microscopy (STEM) and transmission electron microscopy (TEM). FIB milling was performed with a FEI STRATA DB 235 at IEMN (Lille, France) and Zeiss Crossbeam Neon40 at IMPMC (Paris, France). To protect the sample during the milling process, a linear strap of platinum was deposited across the heated area, localized by the electronic imaging capabilities of the FIB. A 30 kV  $\text{Ga}^+$  beam operating at  $\sim 20$  nA was used to excavate a thin foil, removing sample material on both sides of the platinum layer to a depth of 5-10  $\mu\text{m}$ . The thin cross-sections ( $15\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ) were extracted using a micromanipulator and welded to a TEM copper grid. Final thinning down to a thickness of less than 100 nm was achieved using low incident angles and low Ga ion currents ( $\sim 50$  pA). Further description of the FIB sample preparation technique can be found in Heaney et al.(33).

Transmission electron microscopy was done with a JEOL 2100-F operating at 200 kV with a field effect gun as electron source. Scanning transmission electron microscopy electron energy loss spectroscopy (STEM-EELS) measurements were done with a dedicated scanning transmission electron microscope Vacuum Generators HB 501 microscope. All EELS spectra were recorded in STEM mode with 100 keV incident electrons focused on the specimen. The probe size was of ca. 1 nm and the current intensity of 100 pA. The collection semi-angle and the convergent semi-angle of this microscope are respectively of 24 mrad and 7 mrad. The electronic structures of each element were investigated using EELS spectra collected at the C K, O K and Fe  $L_{2,3}$ -edges with an energy dispersion of 0.2 eV per channel. The final energy resolution measured as the width of the zero-loss peak (ZLP) at half height was of 0.6 eV. We used the Hitchcock gas core excitation database and already published fingerprint of EELS data for identification and interpretation of fine structure EELS spectra of the different elements (Fe, C).

Density functional theory calculation (DFT) has also been performed in order to interpret the C K-edges of the newly reported structure. The DFT calculations were performed for the Mg end member carbonate using a pseudo-potential method (valence electrons are C  $2s^2 2p^2$ , O  $2s^2 2p^4$  and Mg  $2p^6 3s^2$ ) and a plane waves basis with an energy cut-off at the order of 1000 eV (34-35). Since no iron atoms were included in the structure, non spin polarized Local

Density Approximation has been used as an exchange-correlation functional, and site and symmetry projected density of state has been computed using the tetrahedron method. Structural models have been relaxed (residual atomic forces below  $5 \cdot 10^{-3}$  eV/Å) in order to obtain the quenched structure for the high-pressure phase. An indicative stoichiometry of the new phases was obtained using a conventional extraction and Hartree Slater cross section calculation (36). This method provides us cations ratios such as Fe/C, Fe/O and C/O. The reliability of this method was first verified on different natural carbonates composition and the measured stoichiometries were in good agreement with electron microprobe analysis.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank JC Boulliard from the mineralogical collection of University of Pierre et Marie Curie. P. Munsch, G. Lemarchand and H. Ozawa for their help with experiments and cell loadings. D. Troadec and I. Machouk are acknowledged for their help with FIB sample preparation and N. Menguy for discussions and advices on FIB sample analyses. The Focused Ion Beam (FIB) and scanning electron microscope (SEM) facility of the Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés is supported by Région Ile de France grant SESAME 2006 N°I-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, University Pierre et Marie Curie-Paris 6, and by the French National Research Agency (ANR) grant no. ANR-07-BLAN-0124-01. A.C. acknowledges support from the European research council under European community's seven framework program (FP7/2007-2013)/ERC grant agreement n°207467. Two anonymous reviewers and the editor are warmly thanked for their help in strongly improving the quality of the manuscript.

## REFERENCES

1. Sleep NH & Zahnle K (2001) Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J. Geophys. Res.-Planets* 106(E1):1373-1399.
2. Javoy M (1997) The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophys. Res. Lett.* 24(2):177-180.
3. Lecuyer C, Simon L, & Guyot F (2000) Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181(1-2):33-40.
4. Keppler H, Wiedenbeck M, & Shcheka SS (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* 424(6947):414-416.
5. Shcheka SS, Wiedenbeck M, Frost DJ, & Keppler H (2006) Carbon solubility in mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245(3-4):730-742.
6. Biellmann C, Gillet P, Guyot F, Peyronneau J, & Reynard B (1993) Experimental-evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 118(1-4):31-41.
7. Fiquet G, *et al.* (2002) Structural refinements of magnesite at very high pressure. *Am. Miner.* 87(8-9):1261-1265.
8. Isshiki M, *et al.* (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature* 427(6969):60-63.
9. Frost DJ & McCammon CA (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36:389-420.
10. Ballhaus C, Berry RF, Green DH (1990) Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle. *Nature* 348:437-440
11. Haggerty SE (1999) Earth and planetary sciences - A diamond trilogy: Superplumes, supercontinents, and supernovae. *Science* 285(5429):851-860.
12. Torsvik TH, Burke K, Steinberger B, Webb SJ, & Ashwal LD (2010) Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary. *Nature* 466(7304):Pages352-355:
13. Brenker FE, *et al.* (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260(1-2):1-9.
14. Stachel T, Harris JW, Brey GP, & Joswig W (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140(1):16-27.
15. Oganov AR, Ono S, Ma YM, Glass CW, & Garcia A (2008) Novel high-pressure



- structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273(1-2):38-47.
16. Panero WR & Kabbes JE (2008) Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II. *Geophys. Res. Lett.* 35(14).
  17. Skorodumova NV, Belonoshko AB, Huang L, Ahuja R, & Johansson B (2005) Stability of the MgCO<sub>3</sub> structures under lower mantle conditions. *Am. Miner.* 90(5-6):1008-1011.
  18. Santillan J & Williams Q (2004) A high-pressure infrared and X-ray study of FeCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>: comparison with CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-dolomite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143:291-304 .
  19. Lavina B, *et al.* (2009) Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition. *Geophys. Res. Lett.* 36.
  20. Mattila A, *et al.* (2007) Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO<sub>3</sub> studied by x-ray emission spectroscopy. *J. Phys.-Condes. Matter* 19(38).
  21. Hofer F & Golob P (1987) New examples for near-edge fine-structures in electron-energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* 21(4):379-383.
  22. Gloter A, Douiri A, Tence M, & Colliex C (2003) Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy* 96(3-4):385-400.
  23. Paterson JH & Krivanek OL (1990) Elms of 3d transition metal oxides .2. variation with oxidation-state and crystal-structure. *Ultramicroscopy* 32(4):319-325 .
  24. van Aken PA, Liebscher B, & Styrsa VJ (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L-2,L-3-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* 25(5):323-327.
  25. Hitchcock AP & Brion CE (1980) K-Shell excitation spectra of CO, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 18(1-2):1-21. Database of core excitation spectra: <http://unicorn.mcmaster.ca/corex.html>
  26. Dasgupta R, Hirschmann MM, Whithers AC (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet Sci Lett* 227:73–85.
  27. Mezouar M, *et al.* (2005) Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *J. Synchrot. Radiat.* 12:659-664 .

28. Mao HK, Xu J, & Bell PM (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800-KBAR under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 91(B5):4673-4676 .
29. Fei YW, *et al.* (2007b) Toward an internally consistent pressure scale. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104(22):9182-9186 .
30. Benedetti LR & Loubeyre P (2004) Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res.* 24(4):423-445 .
31. Hammersley AP, Svensson SO, Hanfland M, Fitch AN, & Hausermann D (1996) Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.* 14(4-6):235-248 .
32. Larson AC & Von Dreele RB (1994) General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* 86.
33. Heaney PJ, Vicenzi EP, Giannuzzi LA, & Livi KJT (2001) Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials. *Am. Miner.* 86(9):1094-1099 .
34. Gonze X, *et al.* (2009) ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput Phys Commun* 180:2582–2615.
35. Gonze X, *et al.* (2002) First-principles computation of material properties: The ABINIT software project. *Comp Mater Sci* 25:478–492.
36. Egerton RF ed (1996) *Electron Energy-Loss Spectroscopy in The Electron Microscope* (Springer), p 500.
37. Haavik C, Stolen S, Fjellvag H, Hanfland M, & Hausermann D (2000) Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. *Am. Miner.* 85(3-4):514-523 .
38. Batson PE & Bruley J (1991) Dynamic screening of the core exciton-energy-loss scattering. *Phys. Rev. Lett.* 67(3):350-353.
39. Morar JF, Himpsel FJ, Hollinger G, Hughes G, & Jordan JL (1985) Observation of a C 1s core exciton in diamond. *Phys. Rev. Lett.* 54(17):1960-1963.

**SUPPLEMENTARY TABLE 1:**

Composition of the natural carbonates selected as starting sample. Analysis was done by electron microprobe.

(wt %)	Magnesite	Siderite-rich Carbonate
<b>MgO</b>	47.51 ± 0.37	9.30 ± 3.06
<b>FeO</b>	0.34 ± 0.08	49.60 ± 3.67
<b>MnO</b>	0.05 ± 0.02	0.38 ± 0.15
<b>CaO</b>	0.05 ± 0.07	0.32 ± 0.08
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.01
<b>Total</b>	47.90 ± 0.27	59.60 ± 0.74

**SUPPLEMENTARY TABLE 2:**

Observed and calculated d-spacings for the new high-pressure phase using  $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{CO}_3$  starting material at 80 GPa and room temperature.

H	K	L	d calculated	observed	% mismatch
1	1	1	3.68	3.70	0.54
2	1	-1	3.15	3.15	0.00
1	1	2	2.59	2.61	0.77
1	2	1	2.57	2.57	0.00
3	1	0	2.35	2.39	1.67
2	0	2	2.29	2.29	0.00
3	0	-2	2.26	2.26	0.00
1	3	0	2.00	2.00	0.00
1	1	3	1.93	1.92	0.52
4	1	-1	1.85	1.85	0.00
3	2	-2	1.83	1.83	0.00
2	2	-3	1.76	1.76	0.00
1	2	3	1.70	1.69	0.59
0	0	4	1.67	1.67	0.00

**SUPPLEMENTARY TABLE 3:**

Unit cell parameters and volumes obtained for the new high-pressure phases in the different experiments.

	<b>P(GPa)</b>	<b>T(K)</b>	<b>a(Å)</b>	<b>b(Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>β(°)</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	85	2400 ± 150	8.37	6.38	6.80	104.58	351.7
<b>MgO + CO<sub>2</sub></b>	82	2350 ± 150	8.39	6.41	6.82	105.49	354.7
<b>(Mg<sub>0.25</sub>, Fe<sub>0.75</sub>)CO<sub>3</sub></b>	80	300	7.83	6.37	6.73	101.97	328.9
<b>(Mg<sub>0.6</sub>, Fe<sub>0.4</sub>)O + CO<sub>2</sub></b>	105	2850 ± 150	7.72	6.41	6.57	101.31	319.0



### III ARTICLE : EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE STABILITY OF Fe-RICH CARBONATES IN THE LOWER MANTLE

E. Boulard <sup>1</sup>, N. Menguy <sup>1</sup>, A.L. Auzende <sup>1</sup>, K. Benzerara<sup>1</sup>, H. Bureau <sup>1</sup>,  
D. Antonangeli <sup>1</sup>, A. Corgne <sup>1,3</sup>, G. Morard <sup>1</sup>, J. Siebert <sup>1</sup>, J.P. Perrillat <sup>4,5</sup>,  
F.Guyot<sup>1</sup> and G. Fiquet <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés,  
Institut de Physique du Globe de Paris, Université Pierre et Marie Curie,  
UMR CNRS 7590, Université Paris Diderot,  
140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Dynamique Terrestre et Planétaire, Observatoire Midi-Pyrénées,  
UMR 5562, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> European Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble cedex, France

<sup>4</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, Lab. de Sciences de la Terre,  
UMR 5570 CNRS - ENS Lyon - UCB Lyon1,  
2 Rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne

#### ABSTRACT:

The fate of carbonates in the Earth's mantle plays a key role in the geodynamical carbon cycle. Although iron is a major component of the Earth's lower mantle, the stability of Fe-bearing carbonates has rarely been studied. Here we present new experimental results on the stability of Fe-rich carbonates and carbon-bearing new structures between 40 and 105 GPa and temperatures of 1,450–3,600 K, corresponding to depths within the Earth's lower mantle of about 1,000–2,400 km. Synthetic iron and iron-magnesium oxides were loaded into CO<sub>2</sub> gas and laser heated in diamond anvil cell. The nature of crystalline run products was determined by *in situ* X-ray diffraction under high-pressure and high-temperature conditions. Recovered samples were then prepared by focused ion beam milling and studied by analytical transmission electron microscopy and scanning transmission X-ray microscopy. We show that Fe<sup>(II)</sup> is systematically involved in redox reactions yielding Fe<sup>(III)</sup>-bearing phases and nano-diamonds. We also report the formation of a new Fe<sup>(III)</sup>-bearing high-pressure phase resulting from the transformation of FeCO<sub>3</sub> and observed at pressures above 40 GPa. The presence of nano-diamonds coexisting with an oxidized-C bearing phase, suggests that oxidized and reduced forms of carbon might be both present in the deep mantle.

## 1. INTRODUCTION

Carbon exchange between the mantle and the surface occurs over time scales of billions of years and constitutes the geodynamical carbon cycle. Carbon (C) is recycled via subduction into the deep Earth mainly as carbonates. Little is known about the extent of this deep mantle cycle which is controlled by the preservation of carbonates during subduction processes. Previous experimental studies discussed the possibility to have transport of C down to the transition zone and within the lower mantle (e.g. Yaxley and Green 1994; Molina and Poli 2000; Poli and Schmidt 2002; Seto et al. 2008). Sedimentary carbonates and basalts containing carbonates that are preserved underneath subduction arc zones are estimated to account for a flux of  $3.6 \cdot 10^{12}$  mol/year of C being returned into the deep mantle (Sleep and Zahnle 2001, Macpherson et al. 2010) and would represent about 10 to 30 wt% of the carbon reservoir in the primitive mantle (Javoy 1997; Lecuyer et al. 2000). Because of its very low solubility in deep Earth's minerals (e.g. Keppler et al. 2003; Shcheka et al. 2006), C should be found as accessory phases in the mantle: either as (1) oxidized phases such as carbonates (e.g. Isshiki et al. 2004) and carbonated fluids or melt (e.g. Canil 1990) or (2) reduced phases such as diamonds or Fe-C alloy (see Dasgupta and Hirschmann 2010 for a review). The carbon redox state and the nature of the carbon-bearing phases under lower mantle conditions are still unknown. The lower mantle is thought to be too reduced to host carbonates (Frost and McCammon 2008). However locally carbonate-enriched areas, such as subducted slabs, might contribute to preserve oxidized-C phases in the deep mantle without reduction (Litasov and Ohtani 2010). Moreover, a few diamonds formed in the lower mantle contain carbonates inclusions, suggesting the presence of carbonates in the deep Earth and a possible coexistence of reduced and oxidized species (Stachel et al. 2000; Brenker et al. 2007).

At the Earth's surface, carbonates usually occur as three main phases:  $\text{CaCO}_3$  (calcite),  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomite) and  $\text{MgCO}_3$  (magnesite). Because of the Ca-(Mg,Fe) substitution in the mantle between carbonates and silicates such as pyroxene and perovskite (Biellmann et al. 1993; Wood et al. 1996), Mg-Fe carbonates should represent the dominant oxidized carbon-bearing phase in the lower mantle. This is also supported by the great stability of magnesite at very high pressure and high temperature (e.g. Katsura et al. 1991; Biellmann et al., 1993; Fiquet et al., 2002; Isshiki et al., 2004).

In a previous work, dedicated to the pure  $\text{MgCO}_3$  magnesite end-member and to  $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  magnesite-siderite solid solutions, Boulard et al. (2011) experimentally confirmed theoretical expectations (Skorodumova et al. 2005; Oganov et al. 2008; Panero and Kabbes 2008) by finding at pressure above 80 GPa and temperature above  $\sim 2300\text{K}$  a high pressure polymorph of  $\text{MgCO}_3$  with a structure very close to that predicted by Oganov et al. (2008). This structure is based on three-membered rings of corner-sharing  $(\text{CO}_4)^{4-}$  tetrahedra, thus revealing possible new silicate-like carbonate chemistry. These authors also observed a similar



structure in the case of Fe-bearing magnesite ((Mg,Fe)CO<sub>3</sub>). In that latter case, in addition to the formation of the new phase, a reaction occurred yielding oxidation of Fe<sup>(II)</sup> to Fe<sup>(III)</sup> and production of reduced carbon compounds such as diamonds or CO.

The goal of the present study is to investigate the (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> system on broader pressure and compositional ranges in order to gain new data of the behaviour of Mg-Fe carbonates along subduction P-T path into the lower mantle. Stability of carbonates can be either studied with the ultimate decomposition or transformation of carbonate starting materials at extreme conditions, or as high-pressure recombination of oxides such as those presented in this study. A special attention is dedicated in the present study to the behaviour of the pure FeO-CO<sub>2</sub> end-member for which very few data exist. Other experiments were also conducted using Fe<sup>(III)</sup> oxides and in one case hydrated phases as starting materials. For this purpose, samples were synthesized in a laser-heated diamond-anvil cell and characterized *in-situ* by X-Ray diffraction and *ex situ* by analytical transmission electron microscopy and scanning transmission X-Ray microscopy.

## 2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL TECHNIQUES

### HIGH-PRESSURE AND HIGH-TEMPERATURE EXPERIMENTS:

Synthesis were conducted using symmetric Mao-Bell type diamond-anvil cells equipped with 200 µm flat or 150 µm bevelled culet diamonds. In order to test the reactivity of oxides with CO<sub>2</sub>, synthetic ferropericlasite (Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O), wüstite (FeO), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and a natural sample of goethite (FeO(OH)) from Central African Republic were loaded into CO<sub>2</sub> gas. For each run, pressure was directly increased to its target pressure value and the sample was then heated up using the double sided heating system available on the high-pressure beamline ID-27 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Pressure was measured using ruby fluorescence at room temperature (Mao et al. 1986) and/or the equation of state of the different observed phases such as ferropericlasite (Fei et al. 2007), the high-pressure polymorph of magnetite (Haavick et al. 2000) and of goethite (Gleason et al. 2008). At high temperature, thermal corrections are of the order of +10-15% of the initial pressure (Fiquet et al. 2010). Pressure uncertainties are estimated to be about ± 5 GPa. Temperature was measured by spectro-radiometric analysis of thermal radiation spectra (Benedetti and Loubeyre 2004). Temperature uncertainties are of the order of ± 150 K (Morard et al. 2008). The experimental conditions and run products of each run are reported in table 1. A total of 11 runs were realized under conditions ranging between 40 and 105 GPa and temperature between 1,450 and 3,600 K, corresponding to depths within the Earth of approximately 1,000–2,400 km.

## **X-RAY DIFFRACTION:**

Angle dispersive X-Ray diffraction spectra were collected *in situ* at high pressure and high temperature. The details of the experimental setup are reported elsewhere (Mezouar et al. 2005). The incident X-Ray beam was monochromatized to a wavelength of 0.3738 Å. Typical exposure time was about 90 s at high pressure – high temperature. About 2 hours of heating at 1500-3500 K were needed to fully transform the samples. The diffraction images were integrated with the Fit2d software (Hammersley et al. 1996), and the one-dimensional diffraction patterns were treated with GSAS software package (Larson and Von Dreele 1994) using the LeBail method to identify the different phases and refine the lattice parameters.

## **SCANNING TRANSMISSION X-RAY MICROSCOPY (STXM):**

The recovered samples were thinned to electron transparency (~100 nm) by focused ion beam (FIB) milling before being studied by transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and scanning transmission X-ray microscopy (STXM). FIB milling was performed with a FEI STRATA DB 235 at IEMN (Lille, France), a Philips FIB 200 TEM at CP2M (Marseille, France) and a Zeiss Crossbeam Neon40 at IMPMC (Paris, France). A detailed description of the FIB sample preparation technique for high-pressure samples can be found in Auzende et al. (2008) and Fiquet et al. (2010).

STXM provides both imaging and high energy resolution X-Ray absorption spectra. This gives information on the elements speciation as well as on their local environment. Part of the STXM work was performed at the Advanced Light Source (ALS) (Lawrence Berkeley National Laboratory) on branch line 11.0.2.2 and the other part at the spectromicroscopy beamline 10ID-1 at the Canadian Light Source (CLS, Saskatoon). The ALS storage ring operated at 1.9 GeV and 200-500 mA stored current. A 1200 l/mm grating and 25 µm exit slits in both dispersive and non-dispersive modes were used for carbon imaging and spectroscopy, providing a theoretical energy resolution better than 50 meV. A 1200 l/mm grating and 10 µm exit slit were used for mapping at the Fe  $L_{2,3}$ -edge. The energy scales for this study were calibrated using the well-resolved 3p Rydberg peak of gaseous CO<sub>2</sub> for the C K-edge (Ma et al. 1991) and the major peak of hematite at 708.7 eV for the Fe  $L_{2,3}$ -edge. Near edge X-Ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS) data were obtained by performing image stacks, which were collected by scanning the sample in the x-y direction (image stack) of selected sample areas at energy increments of 0.1 eV for carbon, and iron over the energy range of interest (280 to 310 eV for carbon, 700 to 730 eV for iron). Here, x refers to the horizontal direction, y to the vertical direction, and the x-y plane to the plane perpendicular to the X-Ray beam. The stack image procedure thus consists of measuring the NEXAFS spectrum for a specific element at each pixel (one pixel can be as small as 30 nm) of the image. Counting times were of the order of a few

milliseconds or less per pixel. Normalization and background corrections of the Fe  $L_{2,3}$ -edge and C K-edge NEXAFS spectra were performed by dividing each spectrum by a second spectrum from a Fe- or C-free location in the same sample. Rationale for STXM data acquisition and analysis at the C K-edge and Fe  $L_{2,3}$ -edges can be found for example in Benzerara et al. (2004) and Miot et al. (2009).

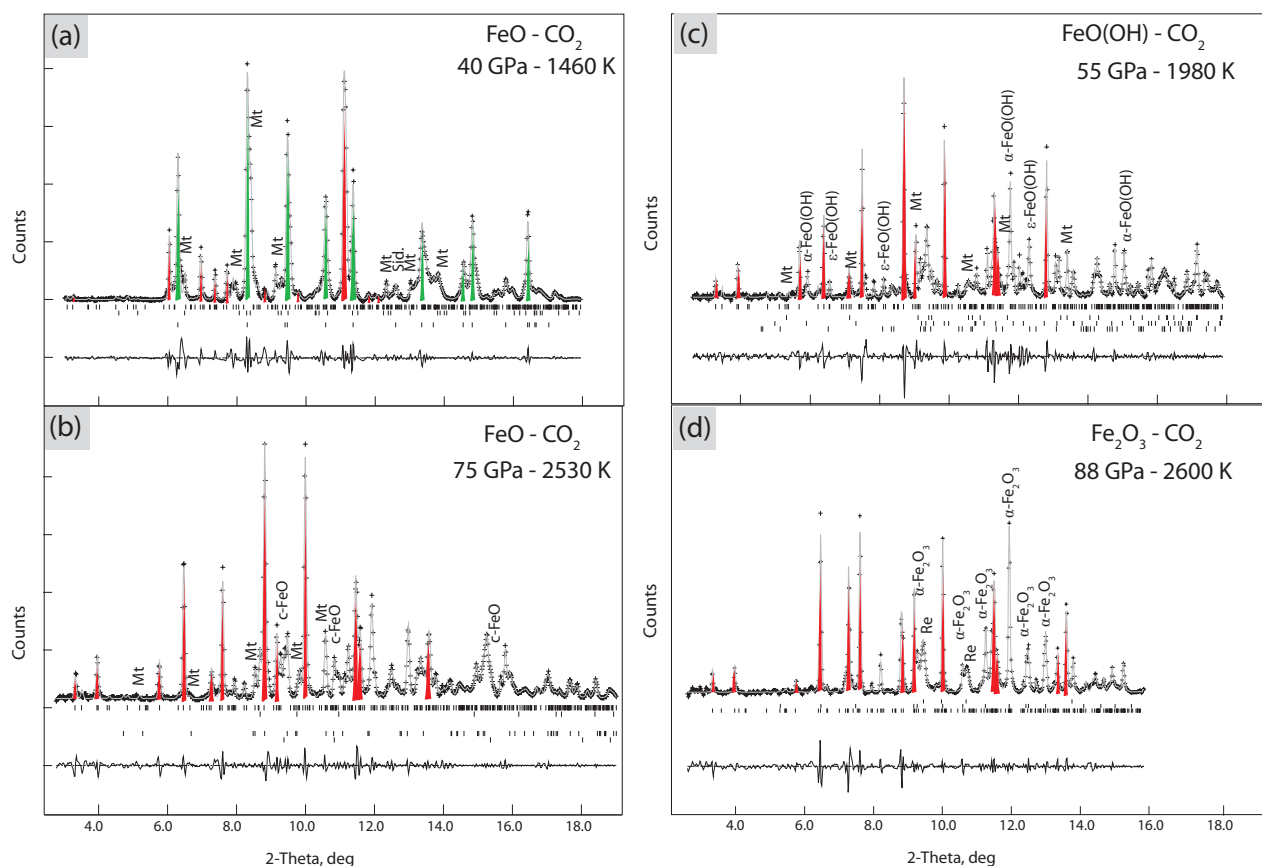
## TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY:

Complementary to STXM, analytical transmission electron microscopy (ATEM) was carried out on the FIB thin sections in order to help with phase identification and to obtain chemical analyses on each individual phase. ATEM was performed at IMPMC (Paris, France) with a JEOL 2100-F operating at 200 keV, equipped with a field emission gun. Semi-quantitative information on the sample chemistry was obtained by X-ray energy dispersive spectrometry (XEDS) and selected area electron diffraction (SAED) patterns were used for phase identification. Electron energy loss spectroscopy (EELS) was performed in TEM mode using a dispersion of 0.3 eV per channel in order to record spectra in the range 480 – 800 eV (O K and Fe $L_{2,3}$ -edges) and 250 – 560 eV (O and C K-edges). The final energy resolution measured as the width of the zero-loss peak (ZLP) at half height was 1.3 eV. An indicative stoichiometry of the new phases was obtained using a conventional Egerton (1996) extraction and Hatree Slater cross section calculation. This method provided elemental ratios such as Fe/C, Fe/O and C/O.

## 3. RESULTS

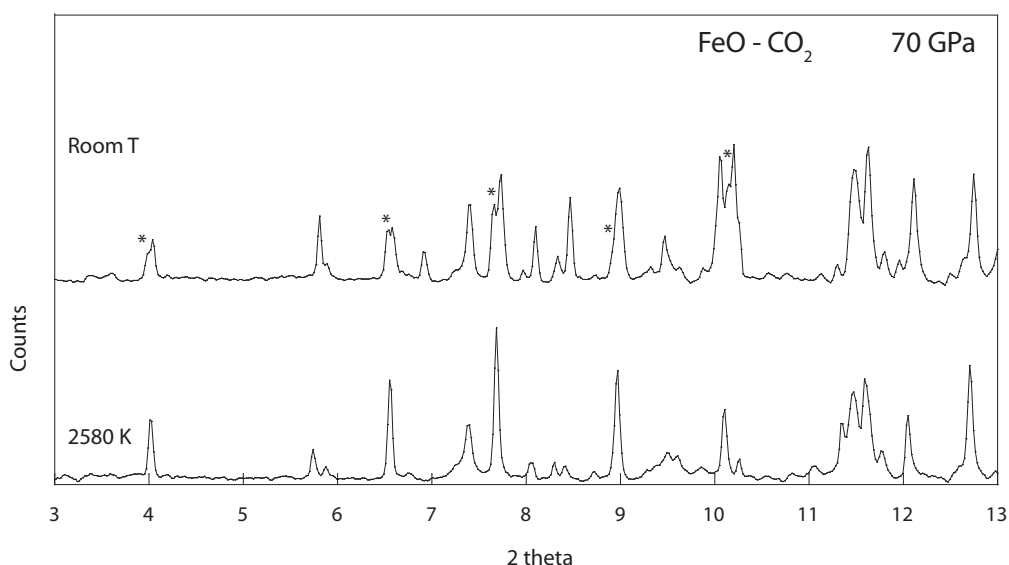
### 3.1 FeO-CO<sub>2</sub> , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> AND FeO(OH)-CO<sub>2</sub>

Five runs were conducted with wüstite (FeO) loaded in CO<sub>2</sub> at pressures between 40 and 97 GPa (runs 1 to 5 of Table 1). In the two runs at 40-50 and 60 GPa (run #1 and 2), *in situ* XRD patterns show the presence of FeCO<sub>3</sub> siderite, with space group R-3c, together with the high pressure polymorph of magnetite (Haavik et al. 2000) and a new phase (Figure 1a). This new phase is characterized by the presence of several new peaks especially at high d-spacings. At pressures above 60 GPa, only the new high pressure phase with no low pressure polymorph of siderite was observed in the samples (Figure 1b). Upon quenching to room temperature, it transformed into another phase (Figure 2).



**Figure 1:** In situ X-ray diffraction patterns for FeO/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ FeO(OH) starting materials loaded in CO<sub>2</sub>. Crosses represent observed data (background subtracted) and the solid line shows the profile refinement. Residuals between experiment and fit are shown below the spectrum. In green are the peaks assigned to siderite and in red are the main peaks assigned to the new high-pressure polymorph. Abbreviation of peaks are as follows: Mt, high-pressure magnetite (Haavik et al. 2000); α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, high-pressure hematite (Ono et al. 2004); c-FeO, cubic FeO; α-FeO(OH), goethite; ε-FeO(OH), high pressure polymorph of goethite (Gleason et al. 2008); Re, rhenium gasket.

- a) FeO + CO<sub>2</sub> transformed at 40 GPa and 1460 K.
- b) FeO + CO<sub>2</sub> transformed at 75 GPa and 2530 K.
- c) FeO(OH) + CO<sub>2</sub> transformed at 55 GPa and 1980 K.
- d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> transformed at 88 GPa and 2600 K.

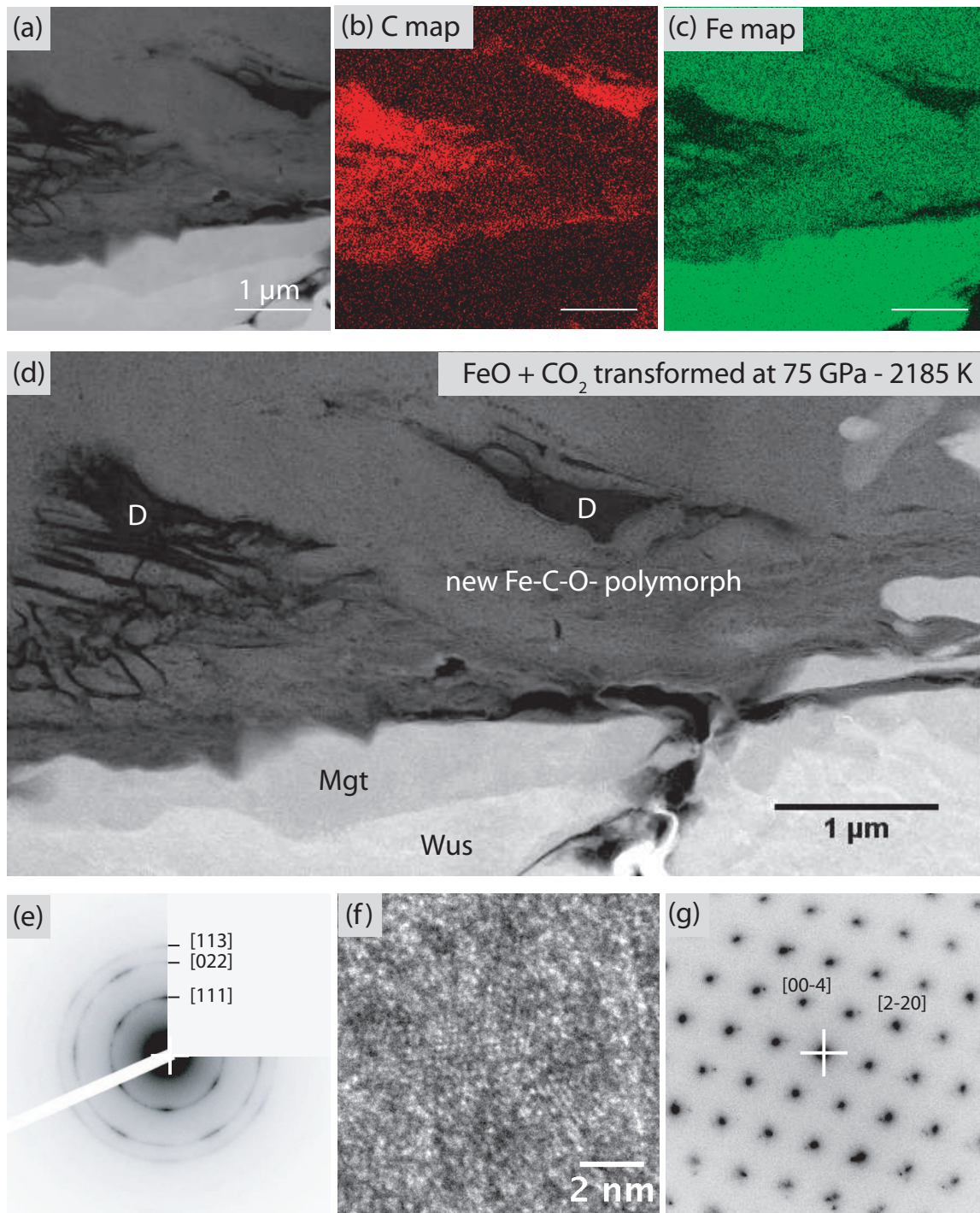


**Figure 2:**

*In situ X-ray diffraction pattern of FeO starting material loaded in CO<sub>2</sub> transformed at 70 GPa and 2580 K and after temperature quenching. At room temperature, new peaks marked by stars reveal a transformation into a different phase upon temperature quenching.*

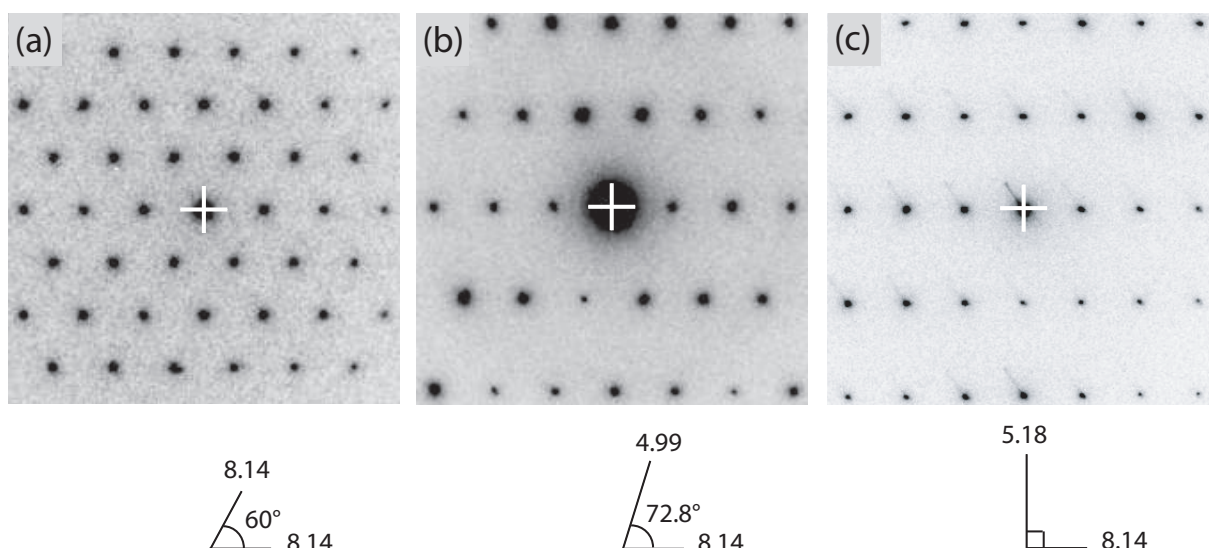
TEM results on the recovered sample quenched at ambient pressure and temperature of run #3, after transformation of FeO + CO<sub>2</sub> at 75 GPa and 1600-2550 K, are given in Figure 3. Figure 3a displays a STEM picture of a part of the FIB foil where XEDS analyses were made. Chemical map of carbon is presented in Figure 3b, and shows clusters of nano-diamonds that appear in bright red. Presence of diamonds at nanometric scale was confirmed by SAED (Figure 3e) and high-resolution TEM picture presented in Figure 3f. Typical size of these nano-crystals of diamonds is in the 2-5 nm range. Figure 3c presents the chemical map of iron, showing that the lower part of the FIB foil is rich in Fe and poor in carbon. This area mainly contains Fe oxides. On the STEM picture (Figure 3d), the two oxides are distinguishable. Different contrasts in a STEM picture can generally be explained by a change of thickness or electronic density (Z contrast). Here, the contrast of the picture is mostly due to the electronic density of atoms: light elements such as carbon appear in dark grey and heavier elements in bright. The lower part of the area corresponds to a relic of untransformed starting material: wüstite (Wus) which appears in light grey. Above, magnetite crystals (Mgt) in close association with the new phase can also be observed. SAED of magnetite is shown in Figure 3g. The upper part (in dark grey in Figure 3d) is a new phase for which XEDS analyses reveal a composition dominated by Fe, C and O (Figure 3b and c). The Egerton method applied to EELS data acquired on this phase gives elemental ratios of: Fe/C = 1.8, Fe/O=0.46 and C/O=0.25 with low standard deviation (<0.08). The same phase assemblage was also observed in the samples recovered after transformation at 70-95 GPa and 40-50 GPa. In the latter sample, SAED indicates the presence of siderite in the FIB foil in agreement with *in situ* X-Ray diffraction.





**Figure 3:** Analytical transmission electron microscopy of FeO starting material loaded in CO<sub>2</sub> recovered after transformation at 75 GPa and 2185 ± 300 K.

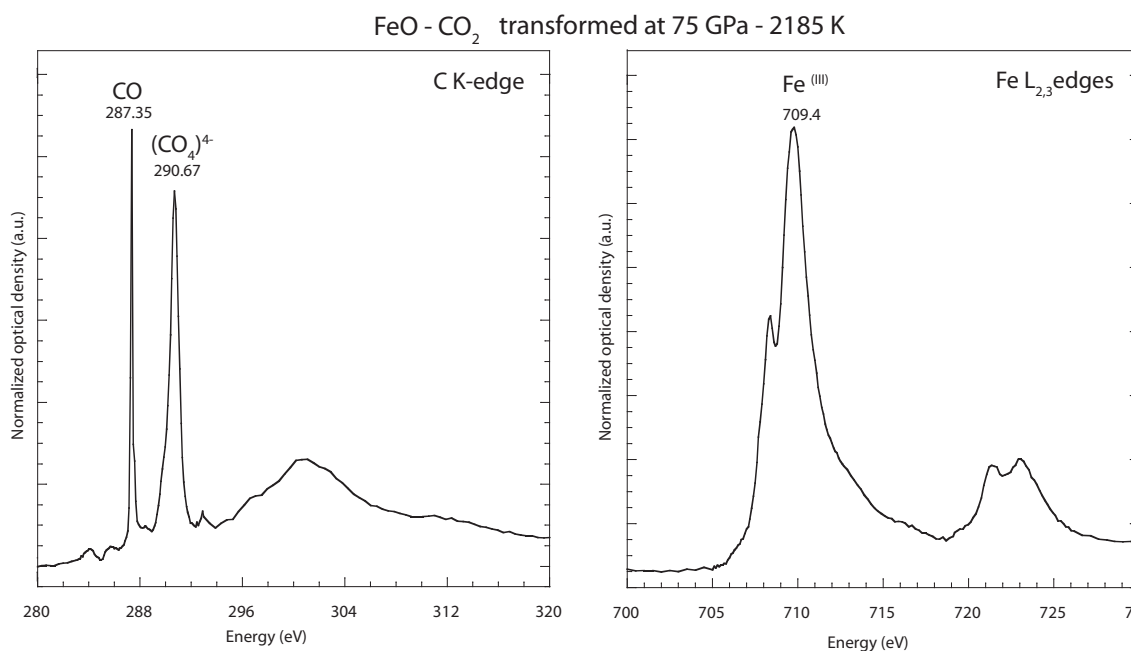
**a, b and c)** are STEM image of the area analysed by XEDS, carbon mapping and iron mapping respectively. Nano-diamonds appear in light red and oxides (wüstite and magnetite) in light green. The upper part of the FIB thin section is C and Fe rich. **d)** STEM image showing the presence of 4 different phases: wüstite (Wus), magnetite (Mgt), nano-diamonds (D) and the new Fe-C-O polymorph. **e)** Electron diffraction of nano-diamonds. Distances at 2.08 Å, 1.27 Å and 1.08 Å are indexed as (111), (022) and (113) lattice planes of diamond. **f)** High-resolution TEM picture of nano-diamonds. **g)** Electron diffraction of magnetite along a zone axis [110]. Distances at 2.94 Å, 4.81 Å and 2.08 Å are indexed as (2-20), (1-1-1) and (00-4) lattice planes of magnetite.



**Figure 4:** Electron diffraction images of the recovered phase after back-transformation of the high pressure Fe-C-O polymorph. D-spacings and angles measured are noted under each picture.

In the thin section of run #3 the new phase is crystalline and Figure 4 displays electron diffractions pattern obtained along different zone axes of this phase. These diffraction patterns and the d-spacings confirm that this phase is different from that observed by *in situ* XRD prior to temperature and pressure releases. The diffraction pattern in Figure 4a suggests a 6mm symmetry which can be associated with cubic or hexagonal space groups, and provide a d-spacing of 8.14 Å. The same value of d-spacing (8.14 Å) is also observed in other electronic diffraction patterns (e.g. Figure 4b and c). We tried to index these diffraction patterns into an hexagonal lattice with  $a=9.33$  Å and  $c=13.55$  Å or a cubic cell with  $a=11.5$  Å. However these two structures could not be used to index all the collected diffraction patterns such as the one presented in 4c. Thus, the exact structure of this quenched recovered phase remains unresolved. The discrepancies between the data acquired *in situ* at high-pressure and high-temperature and those obtained on the sample recovered at ambient conditions might be explained by a structural change happening either upon temperature and/or pressure release or during the FIB milling. As the area corresponding to this new phase is chemically homogenous in the FIB foil, this new phase is likely isochemical with the high-pressure phase detected by *in situ* XRD.

NEXAFS data were acquired using STXM at the C K-edge on the FIB foils of recovered samples after transformation of FeO + CO<sub>2</sub> at 75 and 70-95 GPa (runs #3 and 4). Spectra at the C K-edge of both samples (Figure 5) are similar to the EELS spectra of the new high-pressure polymorph of MgCO<sub>3</sub> stable above 80 GPa described in Boulard et al. (2011). The peak at 287.35 eV can be assigned to  $1s \rightarrow \pi^*$  electronic transitions in CO inclusions (Hitchcock and Brion 1980), and a broad peak at about 290.67 eV assigned to the presence of (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> groups (Boulard et al. 2011). Fe L<sub>2,3</sub>-edges spectra were measured in the sample transformed at 75 GPa and show a peak of higher intensity for the peak at 709.4 eV than for the peak present at 707.8 eV, which indicates that iron is mostly Fe<sup>(III)</sup>.



**Figure 5:**

**a)** NEXAFS spectrum collected at the C K-edge on the high pressure C-bearing phase area after transformation of FeO + CO<sub>2</sub> at 75 GPa and about 2185K ± 300 K (run#3). The sharp peak at 287.35 eV is assigned to 1s → π\* electronic transitions in CO gas inclusions. A broad peak at 290.67 eV is assigned to the presence of (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> groups in the high pressure polymorph (Boulard et al. 2011). **b)** NEXAFS spectrum collected at the Fe L<sub>2,3</sub>-edges in the same area. The high intensity of the peak at 709.4 eV reveals a high Fe<sup>(III)</sup> content.

In order to test whether the formation of the new phase, which contains iron mostly as Fe<sup>(III)</sup>, was possible using a Fe<sup>(III)</sup>-bearing starting material, we also tested the reaction of CO<sub>2</sub> with hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This run (#7) was performed at 88 GPa and 2500 K. X-Ray diffraction collected in situ is presented in Figure 1d. The same peaks assigned to the new high-pressure phase are present, whereas the high-pressure polymorph of magnetite phase is not observed. Peaks associated to the high-pressure phase of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are also present, corresponding to the post-perovskite polymorph described by Ono et al. (2004, 2005)

In order to test the effect of OH content, one run was conducted with goethite loaded into CO<sub>2</sub> (run #6). Upon pressure increase at room temperature, α-FeO(OH) goethite transformed into the high-pressure polymorph ε-FeO(OH) at pressure above 5 GPa in agreement with Gleason et al. (2008). After heating at about 2000 K at 55 GPa, in situ X-ray diffraction patterns indicated a similar assemblage than for FeO-CO<sub>2</sub> system: in addition to the two phases α-FeO(OH) and ε-FeO(OH) (relics of untransformed starting materials), diffraction peaks assigned to the high-pressure polymorph of magnetite are present as well as the new high-pressure phase described in the case of FeO-CO<sub>2</sub> system (Figure 1c). Unfortunately, no ex situ data could be obtained on this sample.

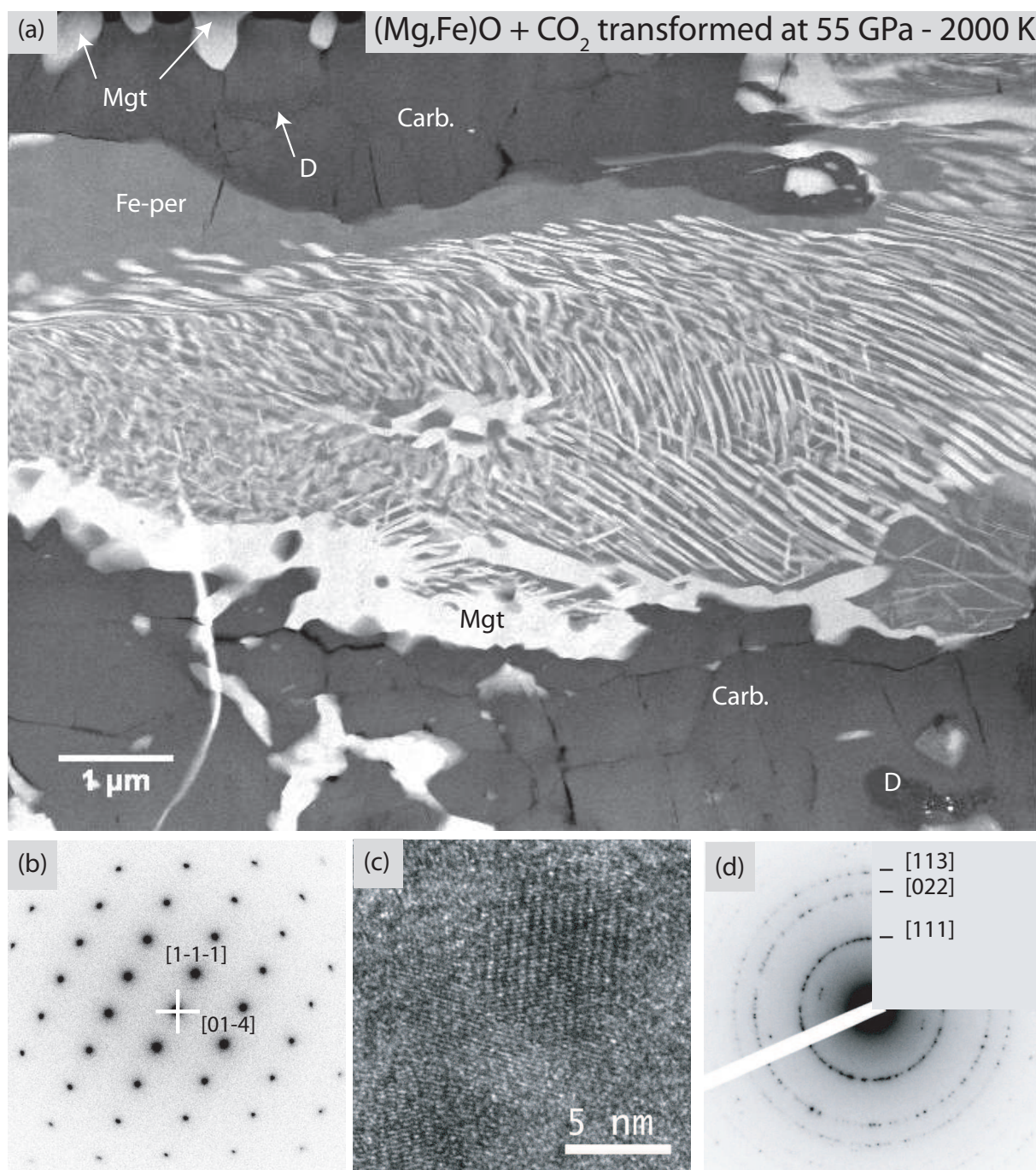


### 3.2 (Mg,Fe)O – CO<sub>2</sub> SYSTEM

To document reactions occurring in CO<sub>2</sub> in the presence of compounds other than pure FeO, Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O single crystals were loaded into CO<sub>2</sub> for investigations over a large pressure range: between 55 to 105 GPa (corresponding to depths in the Earth's mantle of about 1350 – 2350 km). Four runs are presented (#8 to #11).

#### SAMPLE TRANSFORMED AT 55 GPa

Figure 6 shows ATEM results obtained on the sample recovered from run #8: (Mg<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)O + CO<sub>2</sub> transformed at 55 GPa- 2000 K. Figure 6a displays a STEM image of the recovered FIB foil. This micrograph shows the presence of four different phases: ferropericlase, Mg-Fe carbonate, magnetite and nano-diamonds. Ferropericlase, identified by SAED and XEDS, is present in the middle of the foil, and is interpreted as a relic of untransformed material. This particular structure of the sample is due to the single crystal nature of the starting material which was fully embedded within CO<sub>2</sub> and heated on both sides. The carbonatation reaction front progressed from both sides, but did not affect the central part of the sample. In each of these reaction zones, the starting material is surrounded by magnesite ((Mg,Fe)CO<sub>3</sub>) which was first identified by XEDS and SAED (Figure 6b) and then confirmed by STXM. Magnetite is also present in the Fe-Mg carbonate areas in association with nano-diamonds. Figure 6c presents diamonds nanocrystals observed by high-resolution TEM (HRTEM) (at magnification of x 800 000). Nano-diamonds in this sample are well crystallized and have sizes of about 10 nm. Figure 6d displays SAED of these nanocrystals. The magnetite crystals occurring in the untransformed areas can be attributed to exsolution products out of ferropericlase, indicating that the redox reaction affected the central area of the sample. The FIB foil cut through the entire thickness of the sample is believed to be representative of the whole sample. XEDS cartography shows no iron zonation as it would be expected in the case of a strong Soret effect. XEDS analyses done on the carbonate and on the ferropericlase show Fe/Mg ratio of 0.25 and 0.1 respectively, lower than what is measured in the starting material (Fe/Mg=0.66). This is a direct effect of magnetite formation.



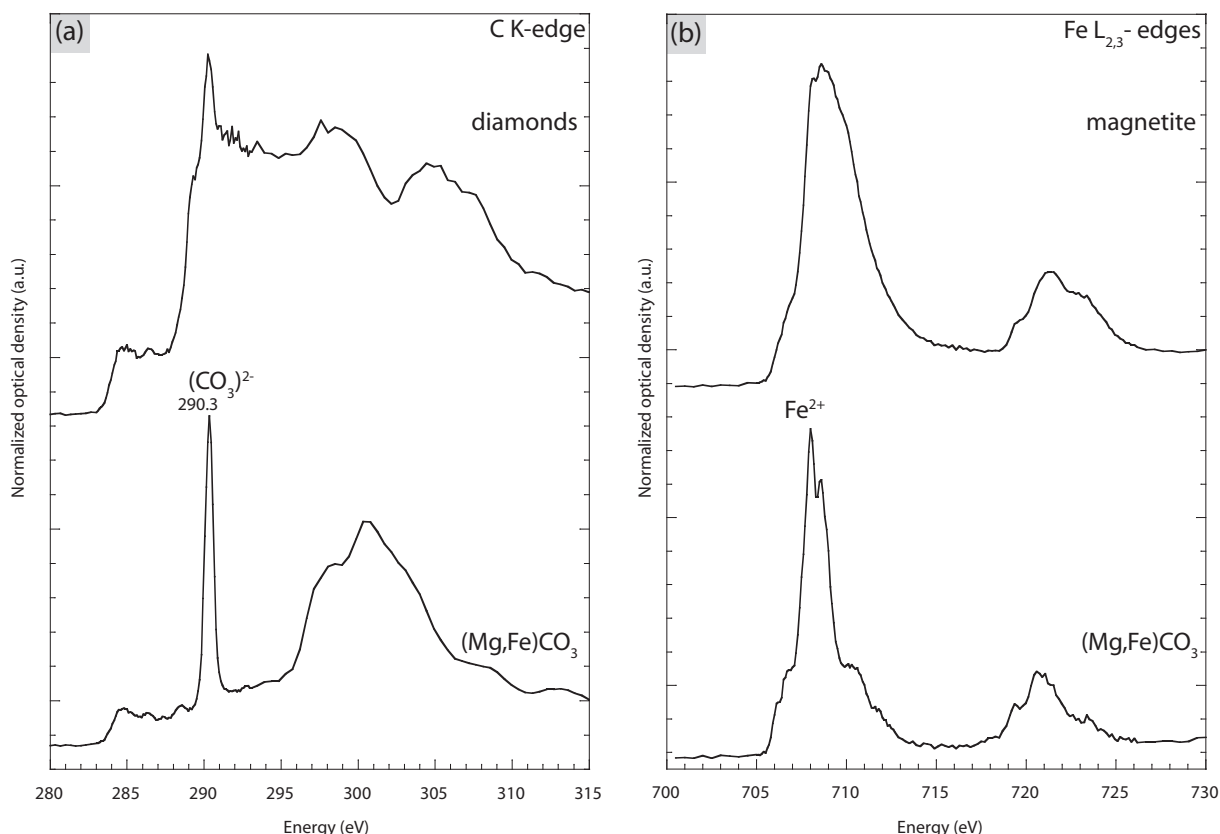
**Figure 6:**

**a)** STEM picture of the recovered sample of run #8 (transformation of (Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> at 55 GPa and about 2000K). This picture shows the presence of 4 different phases: ferropericlase (Fe-per), Mg-Fe carbonate (Carb.), magnetite (Mgt) and diamond (D).

**b)** Electron diffraction of (Mg,Fe)CO<sub>3</sub>. Distances at 2.78 Å and 3.87 Å are indexed as (0-1-4) and (1-1-1) lattice planes.

**c)** High-resolution TEM picture of nano-diamonds.

**d)** Electron diffraction of nano-diamonds. Distances at 1.99 Å, 1.20 Å, 1.03 Å are indexed as (111), (022) and (113) lattice planes of diamond.

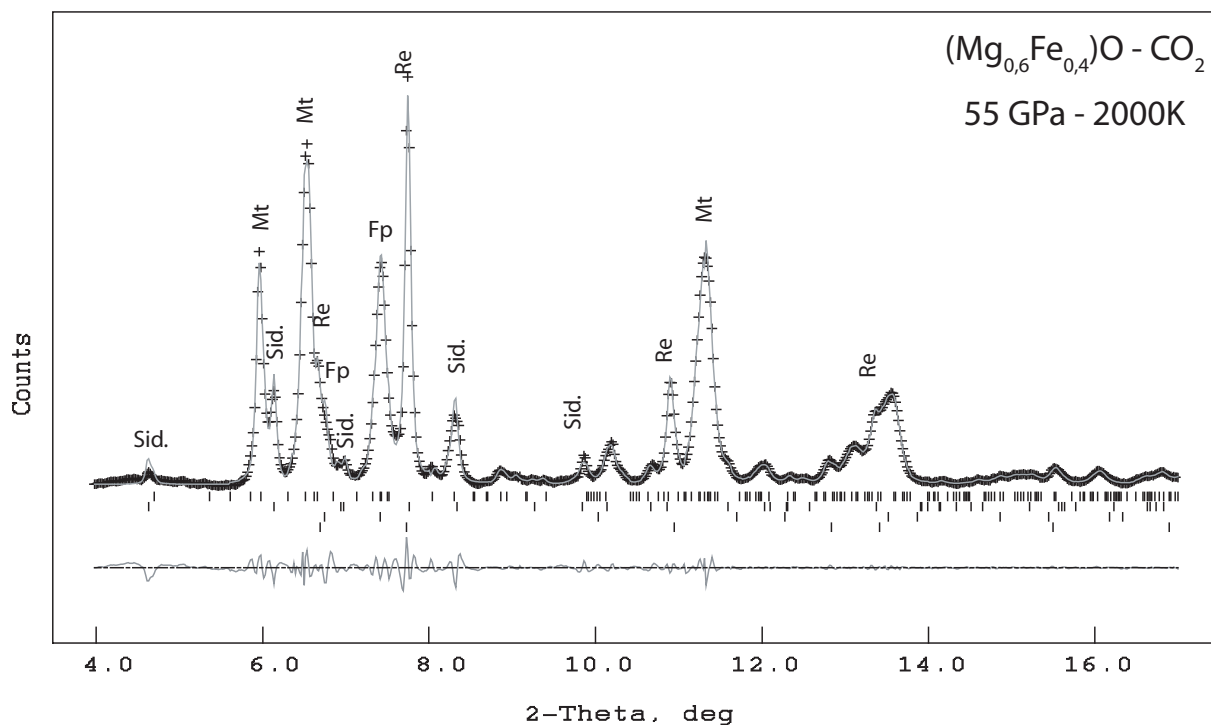


**Figure 7:**

**a)** NEXAFS spectra collected at the C K-edge in nano-diamonds and in the carbonate area. The peak at 290.3 eV is assigned to  $1s \rightarrow \pi^*$  electronic transitions in C=O in planar  $(\text{CO}_3)^{2-}$  carbonate groups.

**b)** NEXAFS spectra collected at the Fe  $L_{2,3}$ -edge in the carbonate and in the magnetite areas. The carbonate spectra show typical feature of a  $\text{Fe}^{(II)}$  - bearing phase as expected for a siderite.

STXM analyses of the carbonate phase show typical features of Fe-bearing magnesite. In the NEXAFS spectra collected at the C K-edge (Figure 7a), peaks at 290.3, and 298.3 can be assigned to  $1s \rightarrow \pi^*$  electronic transition and 300.5 eV to  $1s \rightarrow \sigma^*$  electronic transitions in carbonate groups (Hofer and Golob 1987; Zhou et al. 2008). Spectra collected at the Fe  $L_{2,3}$ -edges indicate the presence of  $\text{Fe}^{(II)}$  in the carbonate as expected for  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  (Figure 7b). In agreement with the TEM observations, NEXAFS spectra of the iron oxide at the Fe  $L_{2,3}$ -edges are characteristic of magnetite (Paterson and Krivanek 1990) (Figure 7b) and spectra collected at the C K-edge in C rich area are characteristic of diamonds (Figure 7a). From these ATEM observations, XRD patterns collected in situ have been indexed as an assemblage of magnesite and of the high pressure phase of magnetite (Haavik et al. 2000), ferropericlasite and rehenium (Figure 8).

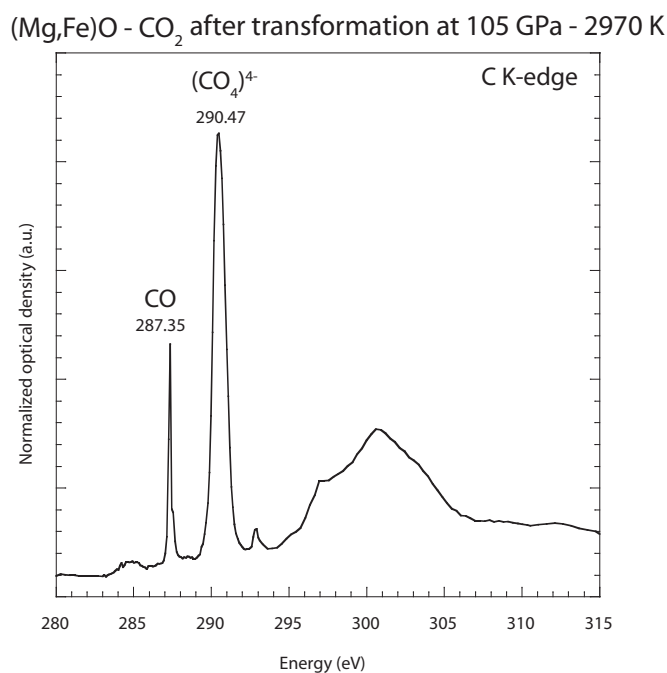


**Figure 8:**

*X-Ray diffraction pattern collected at 55 GPa and room temperature on sample made from  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$ . Crosses represent observed diffraction data and solid line the profile refinement (background subtracted). For the refinement, we used an assemblage of Rhenium (gasket) (Re),  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  (Fp), siderite (Sid.), and the high-pressure polymorph of magnetite (Mt). Residuals between observations and fit are shown below the spectrum.*

## SAMPLE TRANSFORMED AT 80-105 GPa

XRD patterns collected *in situ* at high-temperature and pressure above 80 GPa are different from those observed at 55 GPa. New reflexions can be assigned to a high-pressure polymorph of Fe-bearing magnesite, as observed by Boulard et al. (2011) under similar P-T conditions for the “ $\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O} + \text{CO}_2$ ” starting assemblage and in pure  $\text{MgCO}_3$  composition. ATEM was performed on two samples: one after transformation of  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$  loaded into  $\text{CO}_2$  at 97 GPa and heated between 3000 and 3900 K (run #10) and a second one at 105 GPa and heated at temperatures between 2700 and 3200 K (run #11). As described in Boulard et al. (2011), relics of starting materials are present in the sample transformed at 105 GPa together with the high-pressure polymorph of carbonate, magnetite and nano-diamonds. In the FIB foil extracted from the sample recovered after transformation of  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$  loaded into  $\text{CO}_2$  at 97 GPa – 3000-3900 K, only the high-pressure polymorph of carbonate was observed. Fe/Mg ratios determined by XEDS analyses were of 0.5 - 0.8.



**Figure 9 :** NEXAFS spectrum collected at the C K-edge of the high pressure C-bearing (Mg,Fe) $\text{CO}_3$  phase. Distinctively from a carbonate C K-edge, this spectrum shows a broad peak at 290.47 eV assigned to the presence of  $(\text{CO}_4)^{4-}$  groups of the high pressure phase (Boulard et al 2011).



STXM analyses were also performed on these two  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O} + \text{CO}_2$  samples. NEXAFS spectra collected at the C K-edge on both samples confirmed the characteristic spectroscopic signature of the high-pressure polymorph of  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  described in Boulard et al. (2011) : in comparison with a carbonate C K-edge spectrum, the main peak is broader and shifted up to 290.47 eV (Figure 9). This peak is assigned to the presence of  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$  rings of  $(\text{CO}_4)^{4-}$  tetrahedra. The smaller peak present at 287.35 eV is assigned to  $1s \rightarrow \pi^*$  electronic transition in molecular CO (Hitchcock and Brion 1980). STXM images were taken at 702, 708.4 and 709.7 eV on the recovered sample of  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O} + \text{CO}_2$  after transformation at 97 GPa and 3000-3900 K. In line with EELS analyses presented in Boulard et al (2011), comparative analyses of the STXM images indicates a high  $\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$  ratio in the high-pressure polymorph of  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ .

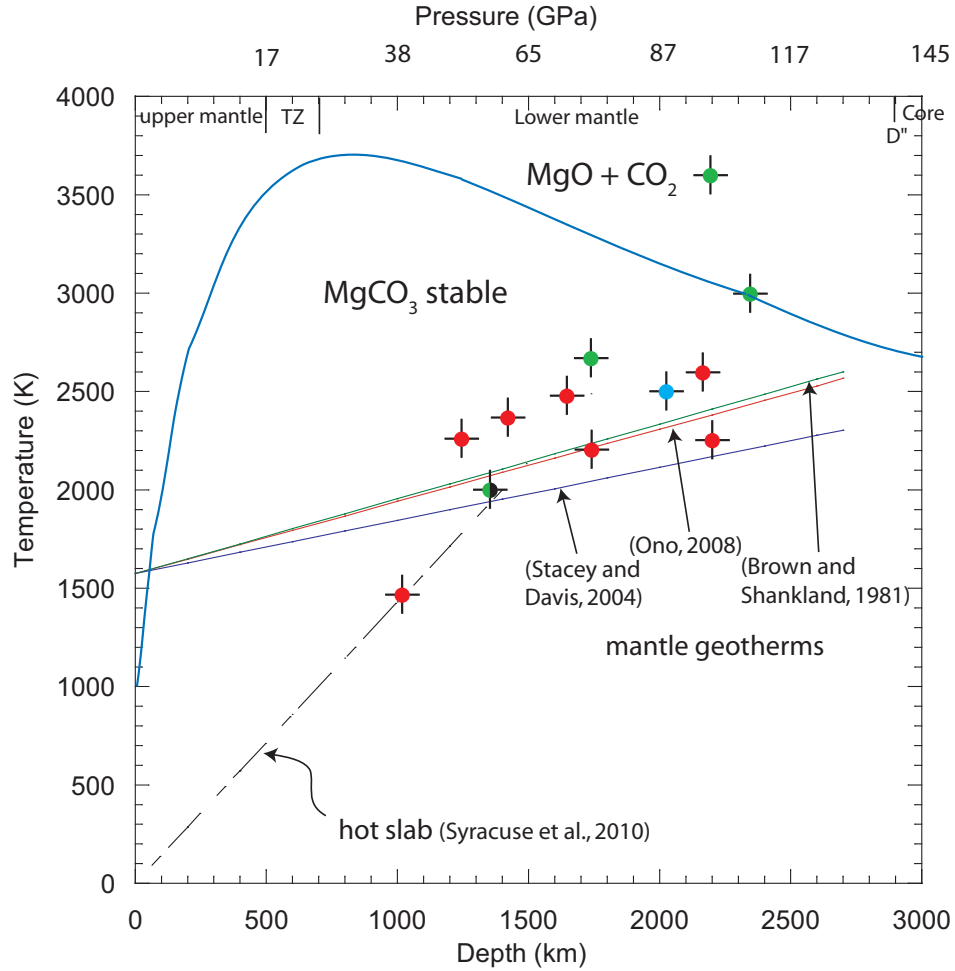
#### 4. DISCUSSION

The experiments detailed here unambiguously show the formation of  $\text{FeCO}_3$  and  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  carbonate phases at pressures below 40 and 80 GPa respectively, arising from the recombination of oxides  $\text{FeO} + \text{CO}_2$  and  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$ . This indicates that carbonates are more stable than oxides under P-T conditions corresponding to the lower mantle geotherm. To our knowledge, there are no data documenting the decomposition of  $\text{FeCO}_3$  into oxides at high pressure, while  $\text{MgCO}_3$  decomposition has already been investigated (Refderm et al 1993, Fiquet et al. 2002). The experimental conditions and the  $\text{MgCO}_3$  decomposition line ( $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ ) from Fiquet et al. (2002) are shown in Figure 10. All samples studied here but two have been synthesized at pressures and temperature beneath this decomposition curve, in line with the observation of carbonates synthesis in our experiments. At pressures exceeding 80 GPa, however, samples were heated at temperatures above the extrapolated decomposition line of magnesite. This suggests that the high-pressure polymorph of magnesite described in Boulard et al. (2011) and further investigated here is even more thermally stable than magnesite.

Previous studies have investigated carbonate stability in the first 200-300 km depth of subduction. There is no consensus about the exact location of the solidus of carbonates at upper mantle conditions. It is thus not clear if carbonates can be preserved while going through the upper mantle and the transition zone. . The experimental study of Hammouda et al. (2003) predicts that carbon cannot be subducted to more than 300 km in the mantle. Carbon would be removed from the subducted plate by fusion or decarbonation reactions. However, other studies such as Poli and Schmidt (2002), Yaxley and Brey (2004), Dasgupta et al. (2004) and Gorman et al. (2006) argue that a large part of the carbon can be preserved in the subducted lithosphere, particularly in cool or intermediate thermal subduction path. In this later case, carbonates can be recycled in the deep mantle. Our experiments were done in continuation with this hypothesis, by testing carbonate stability at lower mantle conditions. As presented in Figure 10, most of the

experiments were done at temperature between 0 and 200 K above the adiabatic mantle geotherm and therefore at higher temperatures than in any subduction P-T path. Thus, no dissociation of Fe-Mg carbonates should be expected during subduction of a slab in the lower mantle.

A new Fe-C-O phase was identified in minor amounts in the low pressure FeO-CO<sub>2</sub> samples, and as the only C-bearing phase as soon as pressures exceed 60 GPa. The XRD patterns of this new phase can be indexed with a monoclinic unit cell space group, and the following lattice parameters at 75 GPa – 2530 ± 150 K: a=9.95 Å; b= 6.43 Å; c=6.09 Å; and β= 94.28°.



**Figure 10 :**

*Tentative location of the experiments in a temperature-depth (in lower mantle) diagram: in green are shown (Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> experiments, in red the FeO + CO<sub>2</sub> experiments, in blue is the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> experiment and black the FeO(OH)-CO<sub>2</sub> experiment. Accepted mantle geotherms are also represented: Red, green and black lines are the adiabatic mantle geotherms predicted by Ono (2008), Brown and Shankland (1981) and Stacey and Davis (2004), respectively. The dashed black line is a hot slab geotherm determined by Syracuse et al. (2010). The decomposition line of magnesite predicted by Fiquet et al (2002) is represented in blue.*

A sum up of the lattice parameters for the different runs is presented in table 2, as a result of XRD LeBail refinements. Both STXM and EELS spectroscopy show the presence of iron mainly as Fe<sup>(III)</sup> in that phase. Considering the measured elements ratio and the large Fe<sup>(III)</sup> content in this phase, we propose a stoichiometry of Fe<sup>(III)</sup><sub>4</sub>(CO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. This yields element ratio of Fe/C=1.33 and Fe/O=0.33, lower than those measured on the recovered samples except for C/O (=0.25). A preferential loss of light elements such as C and O during EELS analysis, which was clearly observed under high beam conditions can explain this discrepancy. We propose two possible lacunar structures for this new phase: (1) a larnite-type or (2) a laihunite (olivine)-type structure. Both structures are monoclinic and have cell parameters consistent with those measured here. These two structures contain tetrahedral (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> groups as observed by NEXAFS analysis on the recovered samples. This implies that the high pressure high temperature phase has (CO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> groups which have been maintained upon transformation to the other phase observed in the recovered samples. The Fe<sup>(III)</sup> rich composition is related to the formation of nano-diamonds which are systematically observed in contact with this high-pressure phase as well as to the presence of CO inclusions in the recovered samples. Fe<sup>(II)</sup> oxidation into Fe<sup>(III)</sup> is balanced by the reduction of CO<sub>2</sub> into CO or C. Thus, the chemical reaction for the formation of this new phase can be written as follows:



or



In these sample areas, a high pressure polymorph of magnetite is formed as well according to:



The new Fe<sub>4</sub>(CO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phase contains Fe as Fe<sup>(III)</sup>. It was thus interesting to determine whether reaction between an Fe<sup>(III)</sup>-bearing oxide and CO<sub>2</sub> could yield that phase. Moreover, the Earth mantle contains both ferric and ferrous iron. Although Ferrous iron Fe<sup>(II)</sup> is the dominant species of iron in the upper mantle (Fe<sup>(III)</sup>/ΣFe<0.03, e.g. Canil and O'Neill 1996), the part of ferric iron is predicted to be much more important in the lower mantle (Fe<sup>(III)</sup>/ΣFe ≥ 0.6) as silicate perovskite incorporates a large amount of Fe<sup>(III)</sup> (Frost et al; 2004). The experiment on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> transformed at 88 GPa shows that in presence of Fe<sup>(III)</sup> in the starting material, the new high-pressure phase Fe<sub>4</sub>(CO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is still observed. As iron is present as Fe<sup>(III)</sup> in this new phase, no redox reaction is observed but only the recombination of oxides following the reaction R4:



It was also interesting to determine whether the new phase could still be stable in hydrous systems. Peacock (1990) estimated the amount of water transported by subducting slabs into the mantle of at least 8.7 x 10<sup>11</sup> kg/year. Outgassing of water from the mantle through magmatism is much lower and is estimated at 2 x 10<sup>11</sup> kg/year (Peacock 1990). This discrepancy may result from hydration of the mantle wedge overlying the subducting slab (Peacock 1990). Alternatively, Ohtani (2005) proposed this observation to be linked to transport of water into the deep mantle. Usually dehydration is admitted to happen in the first 200 km, however in cold subducting slab some water may be transported into the transition zone and the lower mantle



(e.g. Ringwood and Major 1967; Ohtani 2005; Inoue et al. 2010). One of our experiments was carried out on a simple hydrated starting material: FeO(OH) loaded in pure CO<sub>2</sub> and transformed at 55 GPa. This experiment shows similar results as for a non-hydrated system: the same high-pressure phase Fe<sub>4</sub>(CO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is formed.

In summary, the new high-pressure phase Fe<sub>4</sub>(CO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is observed to be stable in a Fe-C-O system for any Fe<sup>(II)</sup>/Fe<sup>(III)</sup> ratio and in both hydrated and anhydrous systems.

As reported in Boulard et al. (2011), an intracrystalline reaction similar to R1 and R2 was proposed together with the transformation of (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> at pressure above 80 GPa. This high-pressure phase also incorporates a large amounts of Fe<sup>(III)</sup> and its formation is linked to the crystallisation of magnetite, CO and nano-diamonds.

In the experiments carried out at 55 GPa with a starting material composition of (Fe,Mg)O loaded in CO<sub>2</sub>, magnetite and nano-diamonds were also observed that were formed according to reaction R3. In addition, we observed the formation of Fe-magnesite with (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> stoichiometry and a typical iron speciation for carbonate (Fe<sup>(III)</sup>).

Formation of diamonds in the lower mantle is usually ascribed to the reduction of carbon from an oxidized C-bearing fluid that is transferred to a reduced environment (Haggerty 1986; Deines 2002). Here, assuming that the experiments were at equilibrium and that what we have observed is representative of mantle conditions, we show the possibility to form diamonds by a redox process that has the possibility to occur within single phases in the MgO-FeO-CO<sub>2</sub> system. At lowermost depth, the redox reaction induces formation of magnetite and diamonds and part of the oxidized carbon from the slab's carbonates is reduced. Our experiments show the coexistence of carbonate and nano-diamonds in the recovered samples. Therefore, it appears that carbon could be stored in the lower mantle as an assemblage of diamonds with either Fe-magnesite or one of the new C-bearing high-pressure phases. This observation is different from the models that have been proposed so far, which usually support the idea of carbon being stored either as carbonates in the more oxidized part of the lower mantle (Wood et al. 1996) or as diamonds in the more reduced conditions (McCammon 2006; Frost and McCammon 2008). The possibility for C-reduced phases to coexist with C-oxidized phases has recently been proposed for upper mantle assemblages (Stagno and Frost 2010); here we extend this possibility to deep mantle conditions.

## 5. CONCLUSIONS

Our results provide direct evidence for recombination of  $\text{CO}_2$  with  $(\text{Mg,Fe})\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}(\text{OH})$  oxides to form carbon-bearing phases at P-T conditions relevant to the lower mantle geotherm. At pressure below 40 GPa, recombination of oxides occurs into carbonates with a R-3c structure. Thus, no dissociation of Fe-Mg carbonate is expected during subduction of slabs in the lower mantle. If the complete decarbonation does not occur at shallower depths in the upper mantle (Yaxley and Green 1994; Molina and Poli 2000; Poli and Schmidt 2002), carbon could thus be transported and recycled into the lower mantle as carbonates. At depth exceeding 1850 km, Fe-Mg carbonates undergo a phase transition from the low-pressure rhombohedral structure to the new high-pressure polymorph based on corner-sharing tetrahedral three-membered rings described in Oganov et al. (2008) and Boulard et al. (2011). This new phase is assumed to be a stable form of oxidized carbon under these conditions. At depth larger than 2500 km, a second phase transition has been reported by previous experimental and theoretical studies (Issiki et al. 2004; Oganov et al. 2008), which would then become the main oxidized C-bearing phase. Formation of the new high-pressure phase investigated in this study for Fe end-member carbonate and at depths greater than  $\sim 1000$  km (40 GPa), would necessitate a chemically pure Fe composition, and is therefore unlikely to be relevant to natural mantle carbonates.

In addition to the formation of  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -carbonates or  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -high-pressure phases, we document the production of magnetite and nano-diamonds according to reactions R2 and R3. Since the new high-pressure phases incorporate a large amount of  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , the phase transition is linked to a partial reduction of carbon-oxygen compounds. Nano-diamonds are systematically found to coexist with carbonates and high-pressure polymorphs of carbonates in our experiments. These observations strongly suggest the possibility to have coexistence of a reduced and an oxidized form of carbon-bearing phases in the lower mantle of the Earth.

**TABLE 1 :** The different experiments conditions, results and analytical methods.

		Experimental conditions							
Run	Starting materials	P(Gpa)	T(K)			results	analytical method		
1	FeO + CO <sub>2</sub>	40	1460	±	150	Carb. + Mt + D (+ HP-FeCO <sub>3</sub> )	XRD		
		50	2280	±	150	Carb. + Mt + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD	ATEM	
2	FeO + CO <sub>2</sub>	60	2380	±	150	Wus. + Carb. + Mag. + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD	ATEM	
3	FeO + CO <sub>2</sub>	75	2180	±	150	Wus. + Mag. + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD	ATEM	STXM
4	FeO + CO <sub>2</sub>	70	2480	±	150	Mag. + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD		
		95	2640	±	150	Mag. + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD	ATEM	STXM
5	FeO + CO <sub>2</sub>	97	2270	±	150	Mag. + D + HP-FeCO <sub>3</sub>	XRD		
6	FeO(OH)+CO <sub>2</sub>	55	2000	±	150	Mt (+D?) + HP-FeCO <sub>3</sub> + α-FeO(OH) + ε-FeO(OH)	XRD		
7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	88	2500	±	150	HP-FeCO <sub>3</sub> + h-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRD	ATEM	
8	(Mg <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> )O + CO <sub>2</sub>	55	2020	±	150	Per. + Carb. + Mag. + D	XRD	ATEM	STXM
9	(Mg <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> )O + CO <sub>2</sub>	75	2670	±	150	Per. + Mag. + HP-(MgFe)CO <sub>3</sub> + D	XRD		
10	(Mg <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> )O + CO <sub>2</sub>	97	3650	±	150	Per. + Mag. + HP-(MgFe)CO <sub>3</sub> +D	XRD	ATEM	STXM
11	(Mg <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> )O + CO <sub>2</sub>	10	52850	±	150	Per. + Mag. + HP-(MgFe)CO <sub>3</sub> . +D	XRD	ATEM	STXM

With : Carb. Carbonate, Mt. Magnetite, D Diamond, Per. Periclase, Wus. Wustite, α-FeO(OH) low-pressure polymorph of goethite, ε-FeO(OH) the high-pressure polymorph of goethite, h-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the high-pressure polymorph of hematite, Hp-FeCO<sub>3</sub> high-pressure phase of FeCO<sub>3</sub> described in this present study and HP-(MgFe)CO<sub>3</sub> high-pressure phase of (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> describes in Boulard et al. (2011). XRD refers to X-ray diffraction, ATEM to analytical transmission electron microscopy, STXM to scanning transmission X-ray microscopy.

**TABLE 2:**Lattice parameters of the new high-pressure phase  $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{CO}_4)_3$  measured by *in situ* XRD

P(GPa)	T(K)	a(Å)	b(Å)	c (Å)	Volume	
					$\beta(^{\circ})$	(Å <sup>3</sup> )
40	1460 ± 150	10.65	6.89	6.60	93.94	484.2
50	2280 ± 150	10.16	6.66	6.15	93.04	415.7
60	2380 ± 150	10.19	6.56	6.09	92.88	407.6
75	2180 ± 150	9.96	6.43	6.09	94.28	389.7
95	2640 ± 150	9.83	6.32	5.99	94.24	371.8
97	2270 ± 150	9.88	6.4	5.9	93.14	373.1

## REFERENCES:

- Auzende, A.L., Badro, J., Ryerson, F.J., Weber, P.K., Fallon, S.J., Addad, A., Siebert, J., Fiquet, G. (2008) Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlasite: New insights into bulk lower-mantle geochemistry: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 269, p. 164-174.
- Benedetti LR, Loubeyre P (2004) Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res* 24 (4):423-445. doi:10.1080/08957950412331331718
- Benzerara K, Yoon TH, Tyliszczak T, Constantz B, Spormann AM, and Brown, GE, Jr. (2004) Scanning Transmission X-ray Microscopy Study of Microbial Calcification. *Geobiology*, 2, 249-259
- Biellmann C, Gillet P, Guyot F, Peyronneau J, Reynard B (1993) Experimental- evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 118 (1-4):31-41
- Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.L., Perrillat J.P., Guyot F. and Fiquet G. (2011) A new host for carbon in the deep Earth, *PNAS*, in press.
- Brenker FE, Vollmer C, Vincze L, Vekemans B, Szymanski A, Janssens K, Szaloki I, Nasdala L, Joswig W, Kaminsky F (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 260 (1-2):1-9. doi:10.1016/j.epsl.2007.02.038
- Brown JM, Shankland TJ (1981) Thermodynamic parameters in the earth as determined from seismic profiles. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* 66 (3):579-596
- Canil D (1990) Experimental-study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths. *Geology* 18 (10):1011-1013
- Canil D, O'Neill HSC (1996) Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages. *J Petrol* 37 (3):609-635
- Dasgupta R, Hirschmann MM and Withers AC (2004). Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 227(1-2): 73-85.
- Dasgupta R, Hirschmann MM (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett*. doi:10.1016/j.epsl.2010.06.039
- Deines P (2002) The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Sci Rev* 58 (3-4):247-278
- Egerton RF (ed) (1996) *Electron Energy-Loss Spectroscopy in The Electron Microscope*. Springer,
- Fei YW, Zhang L, Corgne A, Watson H, Ricolleau A, Meng Y, Prakapenka V (2007) Spin transition and equations of state of (Mg, Fe)O solid solutions. *Geophys Res Lett* 34 (17). doi:10.1029/2007gl009072
- Fiquet G, Guyot F, Kunz M, Matas J, Andrault D, Hanfland M (2002) Structural refinements of magnesite at very high pressure. *Am Miner* 87 (8-9):1261-1265

- Fiquet G., Auzende A. L., Siebert J., Corgne A., Bureau H., Ozawa H., Garbarino G. (2010) Melting of Peridotite to 140 Gigapascals, *Science* 329: 1516-1518
- Frost DJ, Liebske C, Langenhorst F, McCammon CA, Tronnes RG, Rubie DC (2004) Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* 428 (6981):409-412. doi:10.1038/nature02413
- Frost DJ, McCammon CA (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu Rev Earth Planet Sci* 36:389-420. doi:10.1146/annurev.earth.36.031207.124322
- Gleason AE, Jeanloz R and Kunz M (2008) Pressure-temperature stability studies of FeOOH using X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 93(11-12): 1882-1885.
- Gorman PJ, Kerrick DM and Connolly JAD (2006) Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7.
- Haavik C, Stolen S, Fjellvag H, Hanfland M, Hausermann D (2000) Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. *Am Miner* 85 (3-4):514-523
- Haggerty SE (1986) Diamond genesis in a multiply-constrained model. *Nature* 320 (6057):34-37
- Hammersley AP, Svensson SO, Hanfland M, Fitch AN, Hausermann D (1996) Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res* 14 (4-6):235-248
- Hammouda T (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet Sci Lett* 214 (1-2):357-368. doi:10.1016/s0012-821x(03)00361-3
- Hitchcock AP, Brion CE (1980) K-Shell excitation spectra of CO, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 18 (1-2):1-21
- Hofer F, Golob P (1987) New examples for near-edge fine-structures in electron-energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* 21 (4):379-383
- Inoue T, Wada T, Sasaki R, Yurimoto H (2010) Water partitioning in the Earth's mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 183 :245-251
- Issiki M, Irifune T, Hirose K, Ono S, Ohishi Y, Watanuki T, Nishibori E, Takata M, Sakata M (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature* 427 (6969):60-63. doi:10.1038/nature02181
- Javoy M (1997) The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophys Res Lett* 24 (2):177-180
- Katsura T, Tsuchida Y, Ito E, Yagi T, Utsumi W, Akimoto S (1991) Stability of magnesite under the lower mantle conditions. *Proc Jpn Acad Ser B-Phys Biol Sci* 67 (4):57-60
- Keppler H, Wiedenbeck M, Shcheka SS (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* 424 (6947):414-416. doi:10.1038/nature01828
- Larson AC, Von Dreele RB (1994) General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86

- Lecuyer C, Simon L, Guyot F (2000) Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth. *Earth Planet Sci Lett* 181 (1-2):33-40
- Litasov K, Ohtani E (2010) The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle. *Earth Planet Sci Lett* 295 (1-2):115-126. doi:10.1016/j.epsl.2010.03.030
- Ma Y, Chen CT, Meigs G, Randall K, Sette F (1991) High-resolution k-shell photoabsorption measurements of simple molecules. *Physical Review A* 44 (3):1848-1858
- Macpherson, C. G., D. R. Hilton, and K. Hammerschmidt (2010), No slab-derived CO<sub>2</sub> in Mariana Trough back-arc basalts: Implications for carbon subduction and for temporary storage of CO<sub>2</sub> beneath slow spreading ridges, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11, Q11007, doi:10.1029/2010GC003293.
- Mao HK, Xu J, Bell PM (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800-kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 91 (B5):4673-4676
- McCammon C (2006) Microscopic properties to macroscopic behaviour: The influence of iron electronic state. *J Mineral Petrol Sci* 101 (3):130-144
- Mezouar M, Crichton WA, Bauchau S, Thurel F, Witsch H, Torrecillas F, Blattmann G, Marion P, Dabin Y, Chavanne J, Hignette O, Morawe C, Borel C (2005) Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *J Synchrotron Radiat* 12:659-664. doi:10.1107/s0909049505023216
- Miot J, Benzerara K., Morin G., Bernard S., Beyssac O., Larquet E., Ona-Nguema G., Kappler A., Guyot F. (2009) Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria. *Geobiology*, 7, 373-384.
- Molina JF, Poli S (2000) Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bearing basalts. *Earth Planet Sci Lett* 176 (3-4):295-310
- Morard G, Andrault D, Guignot N, Sanloup C, Mezouar M, Petitgirard S, Fiquet G (2008) In situ determination of Fe-Fe<sub>3</sub>S phase diagram and liquid structural properties up to 65 GPa. *Earth Planet Sci Lett* 272 (3-4):620-626. doi:10.1016/j.epsl.2008.05.028
- Ohtani E (2005) Water in the mantle. *Elements* 1 (1):25-30
- Oganov AR, Ono S, Ma YM, Glass CW, Garcia A (2008) Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 273 (1-2):38-47. doi:10.1016/j.epsl.2008.06.005
- Ono S, Kikegawa T and Ohishi Y (2004) High-pressure phase transition of hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(8-9): 1527-1530.
- Ono S, Funakoshi K, Ohishi Y and Takahashi E (2005) In situ x-ray observation of the phase transformation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17(2): 269-276.
- Ono S (2008) Experimental constraints on the temperature profile in the lower mantle. *Phys*



- Earth Planet Inter 170 (3-4):267-273. doi:10.1016/j.pepi.2008.06.033
- Panero WR, Kabbes JE (2008) Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II. *Geophys Res Lett* 35 (14). doi:L14307  
10.1029/2008gl034442
- Paterson JH, Krivanek OL (1990) Elms of 3d transition metal oxides .2. variation with oxidation-state and crystal-structure. *Ultramicroscopy* 32 (4):319-325
- Peacock SM (1996) Thermal and petrologic structure of subduction zones. In: Bebout GE, Scholl DW, Kirby SH and Platt JP (Eds), *Subduction : Top to Bottom*, AGU monograph, Washington DC 96:195-214
- Poli S, Schmidt MW (2002) Petrology of subducted slabs. *Annu Rev Earth Planet Sci* 30:207-235
- Redfern S A T, Wood B J, Henderson C M B (1993) Static compressibility of magnesite to 20 GPa: implication for MgCO<sub>3</sub> in the lower mantle. *Geophysical research letters* 20 (19): 2099-2102.
- Ringwood AE, Major A (1967) High pressure reconnaissance investigations in system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-MgO-H<sub>2</sub>O. *Earth Planet Sci Lett* 2 (2):130-133
- Seto Y, Hamane D, Nagai T, Fujino K (2008) Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation. *Phys Chem Miner* 35 (4):223-229. doi:10.1007/s00269-008-0215-9
- Shcheka SS, Wiedenbeck M, Frost DJ, Keppler H (2006) Carbon solubility in mantle minerals. *Earth Planet Sci Lett* 245 (3-4):730-742. doi:10.1016/j.epsl.2006.03.036
- Skorodumova NV, Belonoshko AB, Huang L, Ahuja R, Johansson B (2005) Stability of the MgCO<sub>3</sub> structures under lower mantle conditions. *Am Miner* 90 (5-6):1008-1011. doi:10.2138/am.2005.1685
- Sleep NH, Zahnle K (2001) Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J Geophys Res-Planets* 106 (E1):1373-1399
- Stacey FD, Davis PM (2004) High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core. *Phys Earth Planet Inter* 142 (3-4):137-184. doi:10.1016/j.pepi.2004.02.003
- Stachel T, Harris JW, Brey GP, Joswig W (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib Mineral Petrol* 140 (1):16-27
- Stagno V, Frost DJ (2010) Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth Planet Sci Lett*. doi:10.1016/j.epsl.2010.09.038
- Syracuse EM, van Keken PE, Abers GA (2010) The Global Range of Subduction Zone Thermal Models. *Phys Earth Planet Int*. doi:10.1016/j.pepi.2010.1002.1004
- Wood BJ, Pawley A, Frost DR (1996) Water and carbon in the Earth's mantle. *Philos Trans R Soc Lond Ser A-Math Phys Eng Sci* 354 (1711):1495-1511
- Yaxley GM and Brey GP (2004) Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to mineralogy and Petrology*, 146(5): 606-619

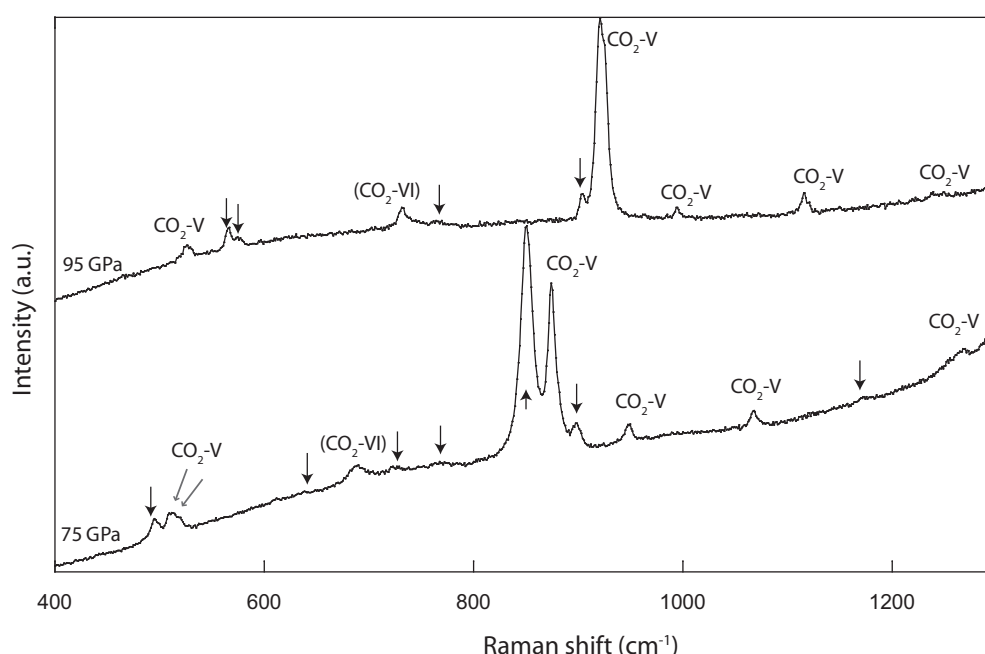


- Yaxley GM, Green DH (1994) Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime. *Earth Planet Sci Lett* 128 (3-4):313-325
- Zhou, D; Metzer, RA; Tyliczak, T; Guo J. ; Abrecht, M. ; Coppersmith, S.N; Gilbert, P.U.P.A. (2008) Assignment of polarization-dependent peaks in carbon K-edge spectra from biogenic and geologic aragonite, *Journal of physical chemistry B*, Volume 112, Issue : 41 ; pages: 13128-13135.

### III.1) DONNÉES COMPLÉMENTAIRES

#### III.1a) EXPERIENCES « FeO + CO<sub>2</sub> »

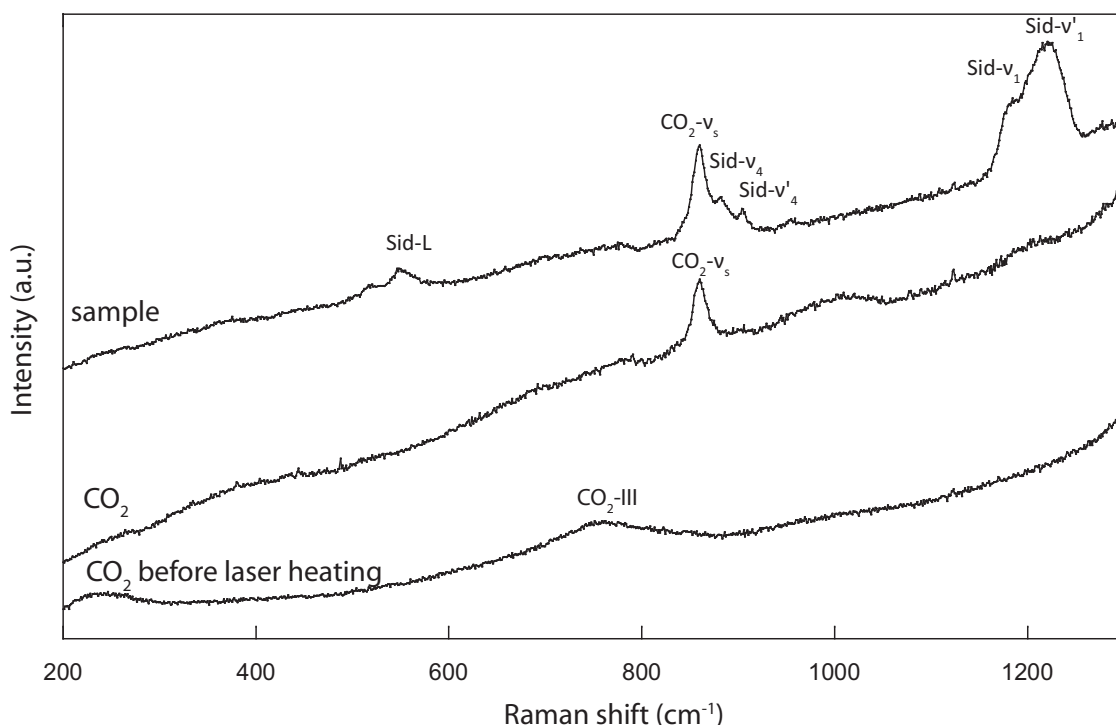
Des analyses par spectroscopie Raman ont pu être faites à haute pression après chauffage laser sur certains échantillons. La figure IV.1 montre deux spectres mesurés à 75 et 95 GPa après transformation de l'assemblage FeO + CO<sub>2</sub>. Les pics Raman associés à la phase V du CO<sub>2</sub> (Santoro et al., 2004) sont présent dans les deux spectres accompagnés de nombreux pic Raman non indexés marqués par des flèches sur la figure IV.1 (pics répertoriés en annexe 2). Le pic à 693 cm<sup>-1</sup> à 75 GPa peut éventuellement être associé à la phase VI du CO<sub>2</sub> qui a été décrite par Tschauner et al (2001). Les pics restant peuvent être attribués à la phase de haute-pression de la sidérite, ou à une phase du CO<sub>2</sub>, voire à la phase de haute-pression de la magnétite. Ne disposant pas de standard à l'heure actuelle pour chacune de ces phases il est difficile de déterminer la nature de chacun de ces pics. Cependant, ces pics ayant été observés pour différentes compositions du produit de départ Mg-Fe<sup>(II)</sup>-Fe<sup>(III)</sup> qui ne présentent pas toutes le même assemblage minéralogique, tel qu'observé en diffraction de rayon X, il est probable qu'il s'agisse d'une phase de haute pression de la magnétite ou du CO<sub>2</sub>.



**Figure IV.1 :** Spectres Raman collectés à température ambiante après transformation de FeO + CO<sub>2</sub> à 75 GPa et 95 GPa. Parmi les pics Raman observés ceux associés aux phases V (Santoro et al., 2004) et VI (Tschauner et al., 2001) sont présents. De nouveaux pics marqués par des flèches sont notables par exemple à 495, 636, 725, 766, 850, 898, 1172 et 1266 cm<sup>-1</sup> à 75 GPa.

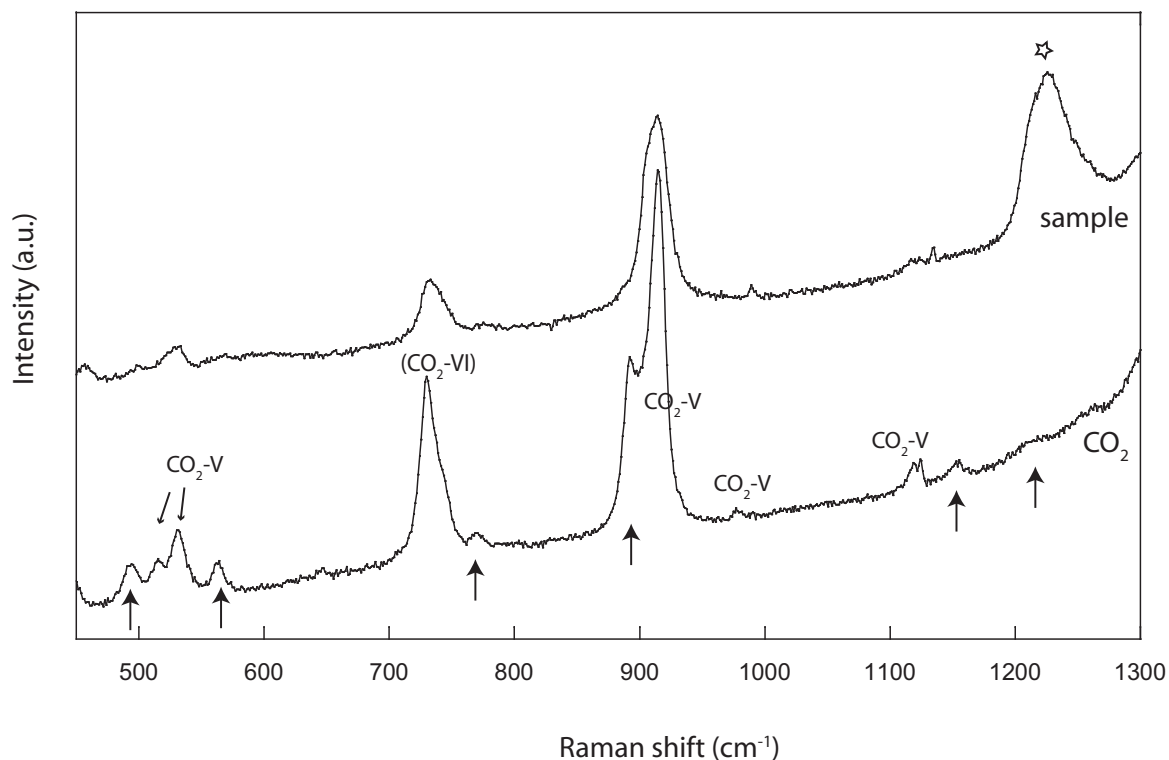
### III.1b) EXPERIENCES «(Mg<sub>0,6</sub>,Fe<sub>0,4</sub>)O + CO<sub>2</sub>»

La figure IV.2 représente les spectres Raman mesurés avant et après transformation du mélanges Mg<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O + CO<sub>2</sub> à 55 GPa. Dans les spectres Raman mesurés avant chauffage laser (Figure IV.2 spectre du bas), seule la phase CO<sub>2</sub>-III est visible (phase de haute-pression et basse température). Après chauffage laser, le spectre mesuré dans le CO<sub>2</sub> montre un pic présent à ~859 cm<sup>-1</sup> (Figure IV.2) correspondant à la phase V du CO<sub>2</sub> (phase de haute-pression, haute-température). Associé à ce pic, plusieurs pics Raman apparaissent lorsque le spectre est mesuré dans l'échantillon (Figure IV.2, spectre du haut). Afin de permettre l'interprétation de ces spectres, des mesures Raman ont été faites lors de la montée en pression d'un échantillon de sidérite de composition similaire (Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)CO<sub>3</sub>. Ces mesures font l'objet d'un article en préparation (Boulard et al. 2011b) et sont présentées en annexe 2. Elles montrent un saut en fréquences des pics L et T de la sidérite ainsi qu'un dédoublement des deux pics U<sub>3</sub> et U<sub>1</sub> à partir d'une pression d'environ 45 GPa, correspondant à la pression du changement d'état de spin de fer de la sidérite (e.g. Mattila et al. 2007, Lavina et al. 2009). Dans le cas de l'expérience (Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> transformé à 55 GPa-2000 K, chacun de ces pics est observé dans le spectre mesuré dans l'échantillon (Figure IV.2). Ces dernières observations montrent ainsi la recombinaison des deux oxydes (Mg,Fe)O et CO<sub>2</sub> en sidérite, et renforcent donc les résultats présentés dans l'article « Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle ».



**Figure IV.2 :** Spectres Raman mesurés dans le CO<sub>2</sub> avant chauffage laser ainsi que dans le CO<sub>2</sub> et l'échantillon à 55 GPa et température ambiante après chauffage laser (les deux spectres du haut).

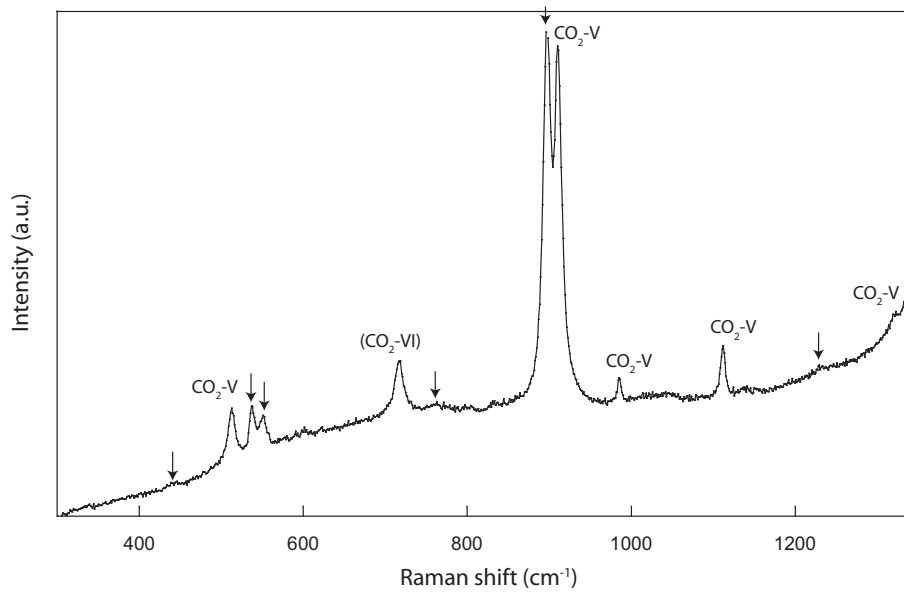
A partir de 80 GPa, la phase de haute-pression de  $\text{MgCO}_3$  présentée dans l'article «New host for carbon in the deep Earth » prend place. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman après leur transformation à haute-température. Comme le montre la figure IV.3, les analyses faites dans une zone riche en  $\text{CO}_2$  montrent de nouveau la présence de pics associés aux phases V et VI du  $\text{CO}_2$ . De nombreux pics, semblables à ceux observés dans le cas de mélange de  $\text{FeO} + \text{CO}_2$  à haute pression, sont aussi présents (marqués par une flèche). Dans le cas des analyses faites dans l'échantillon, deux pics intenses marqués par une étoile apparaissent à 1215 et 1226  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux pics sont comparables aux pics  $\nu_1$  et  $\nu_1'$  de la sidérite observés dans le cas de l'expérience à basse pression (cf Figure IV.2) mais se trouvent ici à plus basses longueurs d'ondes que  $\nu_1$  et  $\nu_1'$  qui sont attendus à 1240 et 1270  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (cf.annexe 2). Ces deux pics présents seulement dans le cas d'analyses faites au sein même de l'échantillon, il est fort probable que ces pics soient plutôt associés à la phase de haute-pression de  $(\text{Fe,Mg})\text{CO}_3$ .



**Figure IV.3 :** Spectres Raman collectés à température ambiante après transformation de  $(\text{Mg,Fe})\text{O} + \text{CO}_2$  à 97 GPa -3000-3900 K. Les pic Raman observés dans le  $\text{CO}_2$  sont associés aux phases V (Santoro et al., 2004) et VI (Tschäuner et al., 2001) et les pics non indexés sont marqués par des flèches. Dans le cas du spectre mesuré dans l'échantillon, deux pics intenses marqués par une étoile sont présents à 1215 et 1226  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.1c) EXPÉRIENCES «Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>»

Les spectres Raman mesurés sur l'échantillon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> synthétisé à 88 GPa-2500 K (Figure IV.4) sont semblables à ceux obtenus sur les échantillons de FeO + CO<sub>2</sub> (cf. Figure IV.1). Cependant, deux pics situés à 439 et 538 cm<sup>-1</sup> n'ont été observés seulement dans cet assemblage Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>, il est donc possible que ces deux pics correspondent à l'hématite. Shim et Duffy (2002) ont en effet reporté des spectres Raman mesurés sur de l'hématite jusqu'à 62 GPa où les pics Eg(3) et Eg(4) de l'hématite sont présents pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 600 cm<sup>-1</sup>, cependant les pics reportés dans le cas de la phase de haute-pression de l'hématite (phase présente à partir de 55 GPa), ne sont pas visible dans nos spectres ce qui pourrait indiquer que cette phase n'a pu être trempée dans nos expériences

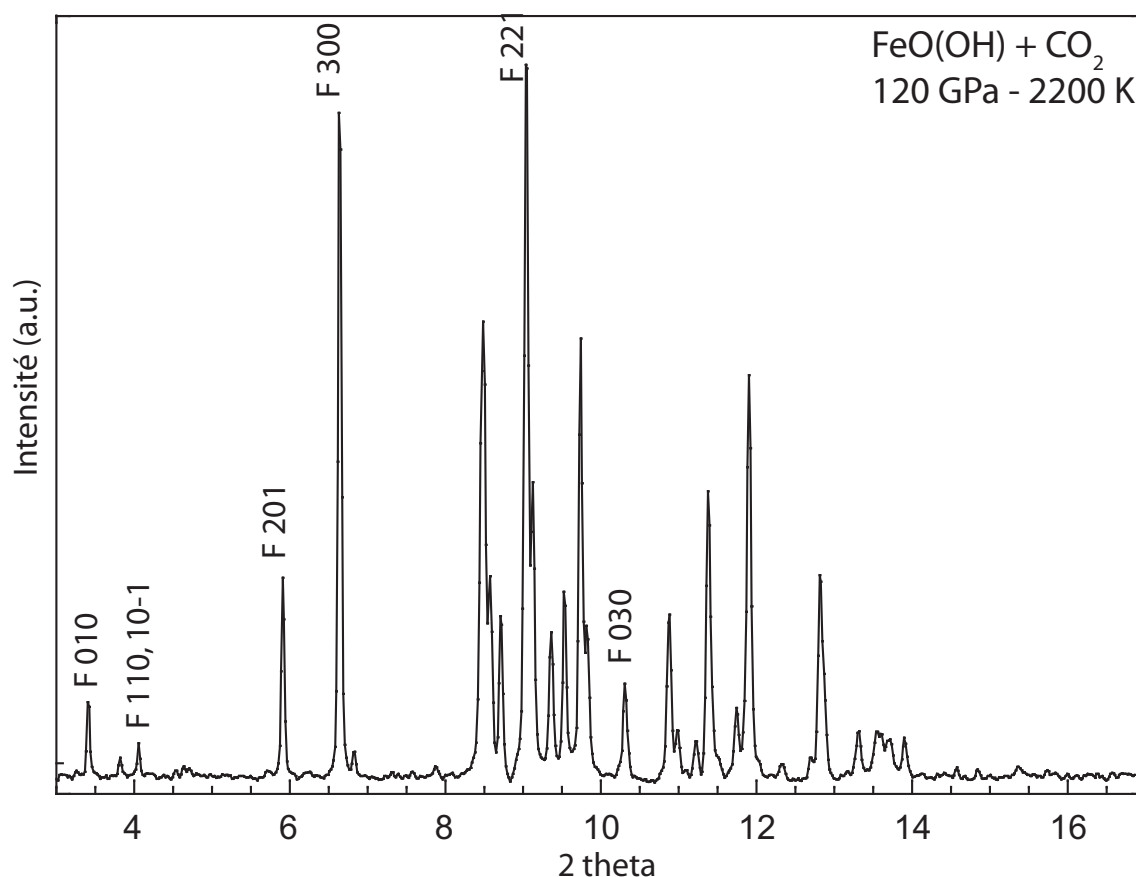


**Figure IV.4 :** Spectre Raman mesuré à 88 GPa et température ambiante, après transformation de l'échantillon. Certains pics ont été attribués à la phase V ainsi que la phase VI du CO<sub>2</sub>. Les pics indéterminés sont marqués par des flèches.

### III.1d) EXPERIENCES «FeO(OH) + CO<sub>2</sub>»

En complément de l'expérience présentée dans l'article, une deuxième expérience a été faite à partir d'un mélange de FeO (OH)+CO<sub>2</sub> à une pression de 120 GPa. Lors de cette expérience, la diffraction *in situ* est plus difficilement interprétable du fait de la présence de nouvelle(s) phase(s) et de nombreuses inconnues.

La figure IV.5 montre une diffraction obtenue après transformation de l'échantillon à 120 GPa-2200K. La présence de pics à grandes distances inter-réticulaires, tels que ceux observés dans la phase de haute-pression de FeCO<sub>3</sub>, montre la possibilité de recombinaison des oxydes FeO(OH) et CO<sub>2</sub> en une phase riche en carbone à des conditions de pressions et températures de l'ordre de la base du manteau terrestre. Cependant, de nombreuses incertitudes persistent quant à l'interprétation de ces diffractions : les polymorphes de la goethite et de la magnétite à de telles conditions, ne sont pas déterminées à l'heure actuelle. Or, comme le montre la figure IV.5, de nombreuses réflexions ne peuvent être indexées par la phase de haute-pression de FeCO<sub>3</sub> (réflexions sans annotation dans la figure IV.5).



**Figure IV.5 :** Diffraction de rayon *X* in situ, obtenue après chauffage à environ  $2242 \pm 53$  K du mélange  $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{CO}_2$  à une pression de 120 GPa. Les réflexions notées *F* correspondent aux réflexions associées à la phase de haute pression de  $\text{FeCO}_3$ .

L'ensemble de ces données suggère donc une forte stabilité du polymorphe de haute-pression  $\text{Fe}_4(\text{CO}_4)_3$  et ce même en milieu hydraté. Cependant, les phases carbonatées entrant en subduction profonde sont supposées riches en magnésium (Biellmann et al. 1993 ; Wood et al 1996 ; Isshiki et al. 2004), or nous avons vu au cours de ce travail de thèse, que la phase de haute-pression diffère selon le rapport Fe/C initial. D'autres expériences sur une composition plus riche en magnésium et en présence de silicates seraient alors nécessaires afin de pouvoir conclure sur la stabilité des carbonates dans le manteau inférieur en conditions hydratées.





## **CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS**



Lors de son recyclage dans le manteau via la subduction de lithosphères océaniques, le carbone est présent majoritairement sous la forme de carbonates provenant de métabasaltes carbonatés, ou de la couche sédimentaire de la plaque lithosphérique (Zhang et Zindler, 1993 ; Alt et Teagle, 1999 ; Kerrick et Connolly, 2001 ; Sleep et Zhanle, 2001 ; Coltice et al., 2004). Les études antérieures sur la stabilité des carbonates lors de la subduction dans le manteau supérieur (Molina et Poli, 2000 ; Poli et Schmidt, 2002 ; Hammouda et al., 2003 ; Yaxley et Brey, 2004 ; Dasgupta et Hirschmann, 2006) mais aussi sur les mesures de CO<sub>2</sub> émis par les bassins d'arrière arc (Macpherson et al. 2010), défendent l'hypothèse d'un recyclage du carbone au-delà de la zone de déshydratation et de dévolatilisation qui a lieu dans les premiers 300 km de profondeur. Le carbone peut alors être amené dans le manteau profond via la subduction. Une question en suspens et pourtant principale lors de l'étude du cycle géodynamique du carbone, concerne l'extension de ce cycle dans le manteau terrestre, il est important de savoir jusqu'à quelle profondeur le carbone provenant de la surface peut être subducté. La réponse à cette question découle directement de la stabilité des carbonates dans les conditions de pression et température du manteau terrestre, mais aussi dans l'environnement que le manteau constitue: les conditions d'oxydoréduction, la présence de silicates. Une deuxième question concerne la forme de stockage du carbone dans le manteau profond. Les conditions d'oxydoréduction du manteau supérieur et de la zone de transition devenant de plus en plus réductrices avec la profondeur, il est généralement admis que le carbone soit stocké sous la forme de carbone réduit (diamant ou alliage Fe-Ni-C) dès la zone de transition (410-660 km) (e.g. Forst et McCammon, 2008). Cependant, les conditions dans le manteau inférieur demeurent encore mal connues, et pourraient notamment être plus réductrices que celles du manteau supérieur (e.g. Frost et al. 2004 ; Frost et McCammon 2008) ou plus oxydantes du fait de la forte teneur en Fe<sup>(III)</sup> de la pérovskite silicatée (e.g. Wood et al. 1996). D'autre part, il existe des évidences directes de la présence de carbonates, telles que les inclusions de carbonates dans des minéraux mantelliques ou dans des diamants (Ionov et al. 1993 ; Wang et al., 1996 ; Stachel et al., 2000 ; Brenker et al., 2007). Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes donc attachés à apporter de nouvelles données expérimentales sur ces deux points particuliers. Les travaux présentés dans ce manuscrit, se sont focalisés sur le devenir du carbone dans le manteau inférieur (660 – 2900 km) dont nous reprenons, ici, les principaux résultats obtenus et leurs implications concernant le cycle géodynamique du carbone.

## **NOUVELLES PHASES DE HAUTE-PRESSION DES CARBONATES :**

Deux nouveaux polymorphes de haute-pression des carbonates ont été observés et décrits au cours de ce travail. Leur structure cristalline a pu être étudiée par diffraction de rayons X *in situ*, et les études faites *ex situ* se sont révélées très importantes afin d'apporter des informations concernant la stœchiométrie de ces phases, mais surtout la spéciation du fer et l'environnement du carbone dans ces nouvelles structures. Une première phase a été observée

dans le cas d'une composition riche en magnésium (pour un pôle pur  $\text{MgCO}_3$  et une solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ ). Il s'agit d'une phase de structure monoclinique, en accord avec les études théoriques d'Oganov et al. (2008), qui apparaît à partir de 80 GPa, ce qui représente les conditions de pression d'une profondeur supérieure à ~1900 km. Dans cette phase, prédite par les calculs ab-initio d'Oganov et al. (2008), le carbone se trouve sous la forme de groupements tétraédriques  $(\text{CO}_4)^{4-}$  agencés sous la forme d'anneaux  $(\text{C}_3\text{O}_9)^{6-}$ . Une deuxième phase, de structure monoclinique également, a été observée pour le pôle pur  $\text{FeCO}_3$  dès 40 GPa, soit une profondeur d'environ 1000 km. D'après nos observations *ex situ*, le carbone se trouve de nouveau sous la forme de groupements  $(\text{CO}_4)^{4-}$ . Cette deuxième phase de haute-pression de  $\text{FeCO}_3$  a été observée dans le cas d'expériences en système hydraté mais aussi en présence de fer oxydé ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) seul. Une étude plus approfondie de ces deux phases nous semble nécessaire afin de mieux connaître leur domaine de stabilité en termes de pression, température et de composition.

## **EFFET DE LA PRÉSENCE DE FER :**

Dans nos expériences, nous avons choisi de travailler à partir de compositions riches en fer. Du fait de la grande teneur en fer du manteau terrestre (8 % pds d'après Green et Rignwood, 1963 ; Ringwood, 1962a, b) il paraît légitime de penser que la composition des carbonates évolue selon une solution solide  $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$  lors de la subduction, comme cela a été proposé par Biellmann et al. (1993) et Wood et al. (1996). Nos expériences montrent, qu'en présence de fer, des réactions d'oxydoréduction prennent place: une partie du fer est oxydé en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , compensé par la réduction d'une partie du carbone. Pour des conditions P-T inférieures à celles des transitions de phase dans les carbonates, ces réactions se traduisent par la formation de magnétite et de nano-diamants que l'on observe en équilibre avec la phase carbonatée. Dans les deux nouvelles phases de haute-pression, le fer est présent sous la forme oxydée  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et sa formation s'accompagne d'inclusions de monoxyde de carbone (CO) mais aussi de nano-diamants.

## **NOUVEAU MÉCANISME DE FORMATION DES DIAMANTS DANS LE MANTEAU INFÉRIEUR :**

La formation des diamants dans le manteau inférieur est généralement associée à des réactions d'oxydoréduction : par oxydation de fluides réduits (e.g. Thomassot et al., 2007) ou par la réduction de phases oxydées, tel que les carbonates ou des fluides riches en C-H-O, injectés dans un milieu réducteur (Haggerty, 1986 ; Stachel et al ; 2005). Enfin, les diamants peuvent résulter de la transformation de graphite ou matière organique en diamant du simple fait de l'augmentation de la pression; dans ce deuxième cas les diamants se forment à partir d'une seule phase. Ici nous proposons un nouveau mécanisme de formation des diamants par

réaction d'oxydoréduction intra-cristalline dans les carbonates ou dans leurs polymorphes de haute pression, cette réaction étant due à la présence de fer dans le système.

## **PROFONDEUR DU RECYCLAGE DU CARBONE DANS LE MANTEAU ET FORME DE STOCKAGE DU CARBONE:**

Toutes nos expériences montrent une forte stabilité des carbonates face à la décarbonatation dans les conditions P-T du manteau inférieur. Aux plus basses pressions (<80 GPa dans le cas d'une solution solide Fe-Mg ; <40 GPa dans le cas d'un pôle pur Fe), la phase carbonate sous sa structure stable aux conditions P-T ambiantes représente la phase porteuse de carbone oxydé. Au-delà des transitions de phases, les deux nouvelles phases observées dans cette étude vont être les phases mantelliques porteuses de carbone oxydé permettant ainsi de le recycler dans le manteau inférieur (ici jusqu'à 2400 km, 105 GPa). Cependant, notre étude prend en compte seulement les conditions de pression et température: nous ne prenons en compte ni les conditions d'oxydoréduction du manteau inférieur, ni l'effet de la présence des silicates. Les études précédentes concernant la présence de silicates demeurent en désaccord : certaines proposent la réduction des carbonates par la présence de silicates (Takafuji et al. 2006) ; d'autre soutiennent la stabilité des carbonates le long des trajet P-T de la subduction dans le manteau inférieur (Seto et al., 2008). Dans les deux cas, les expériences ont été faites pour un pôle pur magnésien ainsi que pour des conditions P-T inférieures aux transitions de phases décrites dans notre étude, or l'apparition de ces nouvelles phases pourrait modifier les conditions de stabilité des carbonates en présence de silicates. Par ailleurs, les nouvelles phases de haute-pression des carbonates sont porteuses de fer oxydé ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ); la possibilité de création de ces phases dans le manteau inférieur devrait directement dépendre de la fugacité d'oxygène et du rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  du manteau. Or, Frost et al. (2004) ont montré qu'il existe un paradoxe concernant ces deux critères : les conditions de fugacité d'oxygène dans le manteau inférieur sont très réductrices alors que la quantité de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est élevée car il est facilement incorporée dans la phase pérovskite alumineuses. Il serait donc intéressant de pouvoir étudier la stabilité d'un carbonate de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en équilibre avec une pérovskite silicatée contenant du fer en reprenant les études faites par Takafuji et al. (2006) et Seto et al. (2008) étendues au pôle ferreux.

Il est généralement admis que la quantité de carbone présent dans les enveloppes superficielles de la planète (atmosphère, hydrosphère et croûte) est inférieure d'environ un ordre de grandeur par rapport aux chondrites carbonées (Abe, 1988). Parmi les nombreuses hypothèses possibles pour expliquer cet appauvrissement, l'existence d'un réservoir profond du carbone tel que le manteau inférieur ou le noyau est une possibilité (e.g. Hirayama et al., 1993). Notre étude apporte de nouveaux éléments sur la nature de la phase porteuse de carbone dans le manteau inférieur. Les formes de stockage du carbone dans le manteau sont généralement attribuées à du carbone présent sous la forme réduite (e.g. diamants, fluides  $\text{CH}_4$  ou alliages Fe-C) ou sous la forme de carbone oxydé (e.g. carbonates ou fluides  $\text{CO}_2$ ). Dans nos échantillons la phase réduite du carbone (diamant) et la phase oxydé (carbonates ou carbonates de haute-pression) sont toutes les deux observées en équilibre l'une avec l'autre, semblant indiquer une possible coexistence des deux états du carbone. Suivant la thermodynamique de cet équilibre, le carbone pourrait ainsi être stocké dans le manteau inférieur sous la forme d'un assemblage de carbone réduit et carbone oxydé. La présence d'un carbonate ou de son polymorphe de haute-pression pourrait avoir de l'importance sur le comportement des éléments mineurs et éléments en trace lors de la différenciation de la Terre.







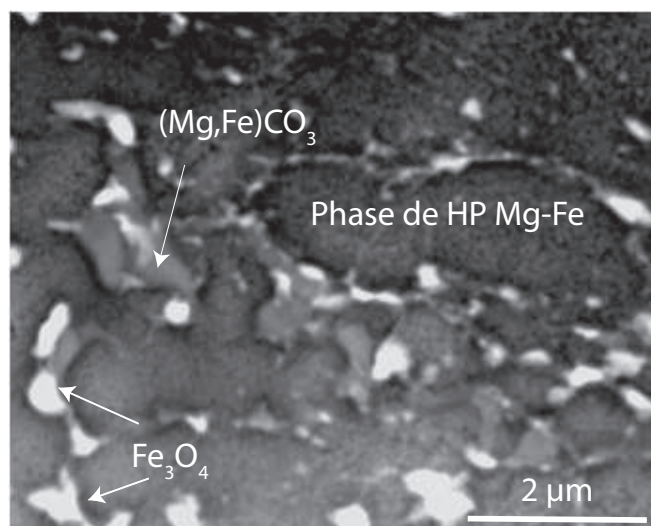
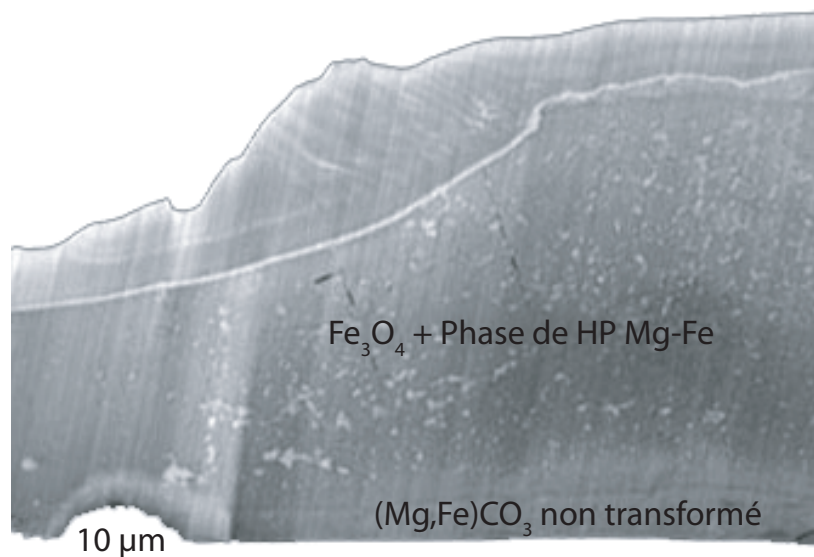
## **ANNEXES**



## ANNEXE 1 : FICHES RÉCAPITULATIVES DES DIFFÉRENTES EXPÉRIENCES ET ANALYSES DES ÉCHANTILLONS

**EXPÉRIENCES FAITES À PARTIR DE CARBONATES :  $\text{Mg}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{CO}_3$  : 80 GPA  
 $\text{MgCO}_3$  : 85 GPA**

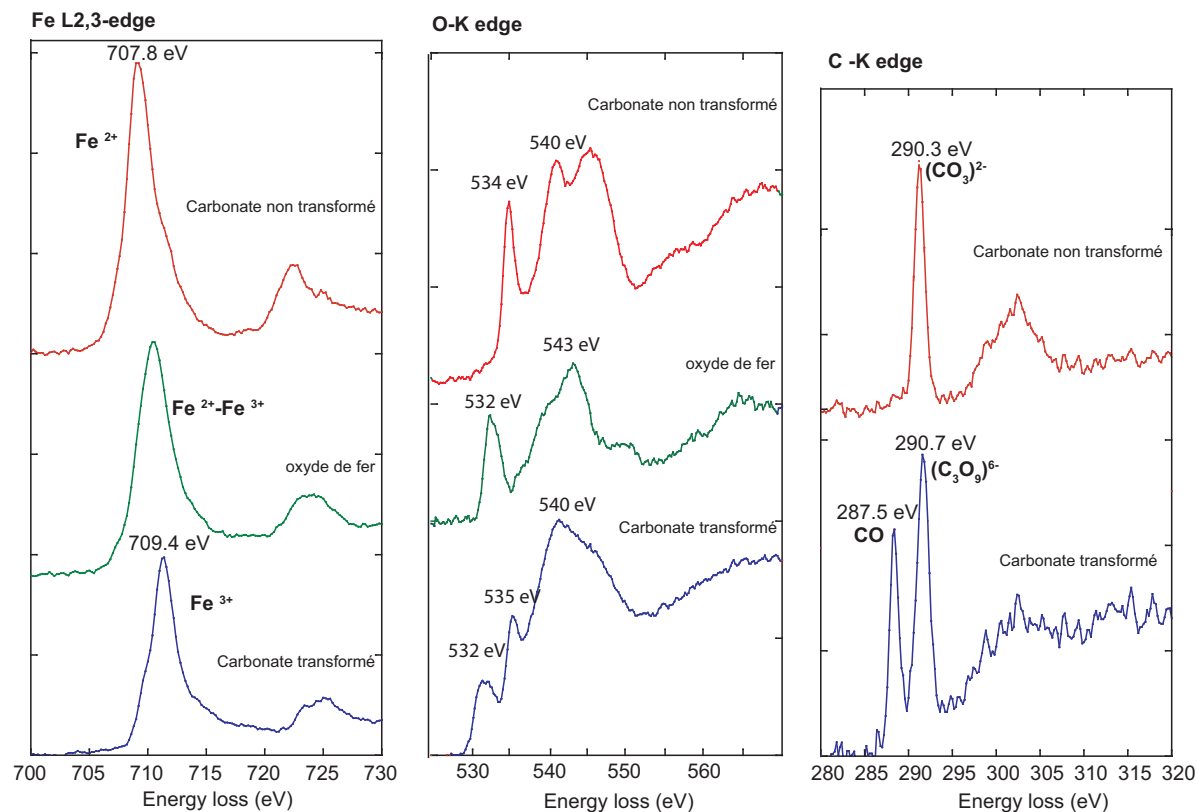
$(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  : 80 GPA - 1850-2300K



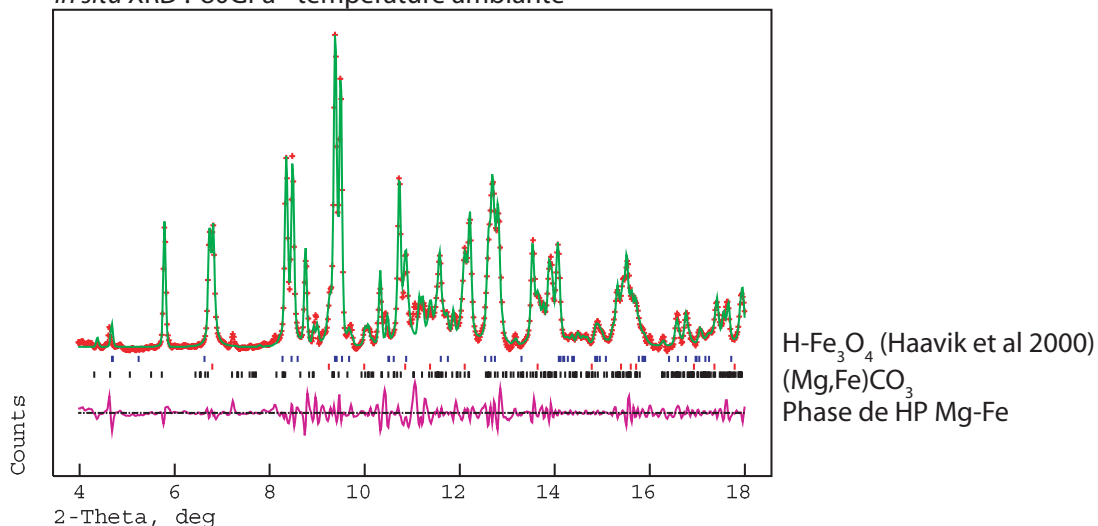
images STEM

Phase de haute-pression de la solution solide  $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$

STEM - EELS : mesures faites à Orsay



*in situ* XRD : 80GPa - température ambiante



$(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  transformé à 80 Pa et 1850-2300K, amène à la formation d'une phase de haute-pression  $(\text{Mg}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{CO}_3$ . Cette phase étant trempable à température et pression ambiante, elle est observée aussi dans la lame FIB de l'échantillon récupéré. La formation de la phase de haute-pression s'accompagne de réactions d'oxydoréduction avec formation de magnétite et CO

## MgCO<sub>3</sub> : 85 GPa - 2400K

EELS :

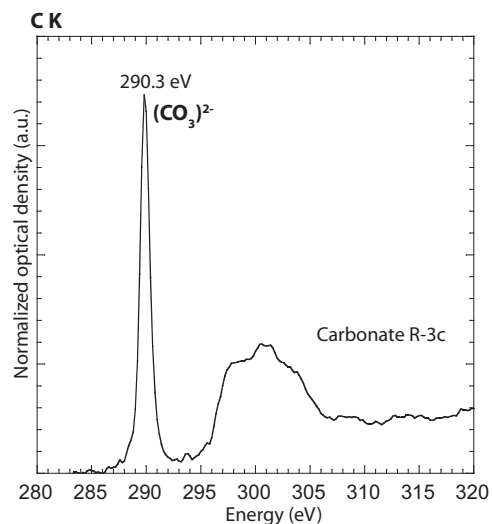
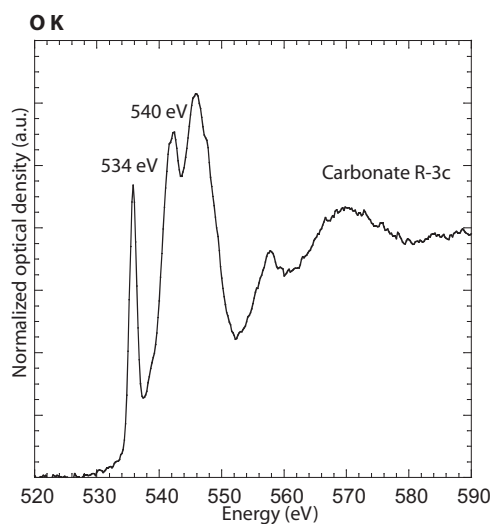
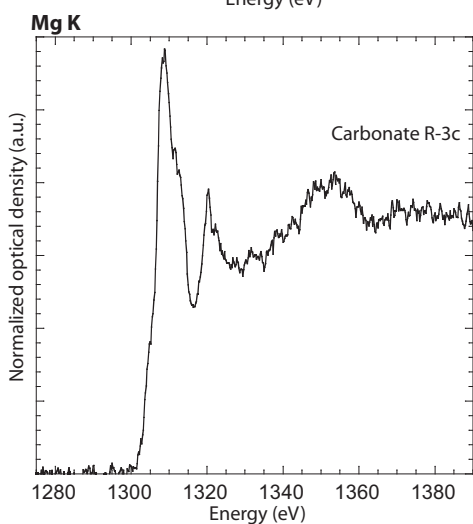
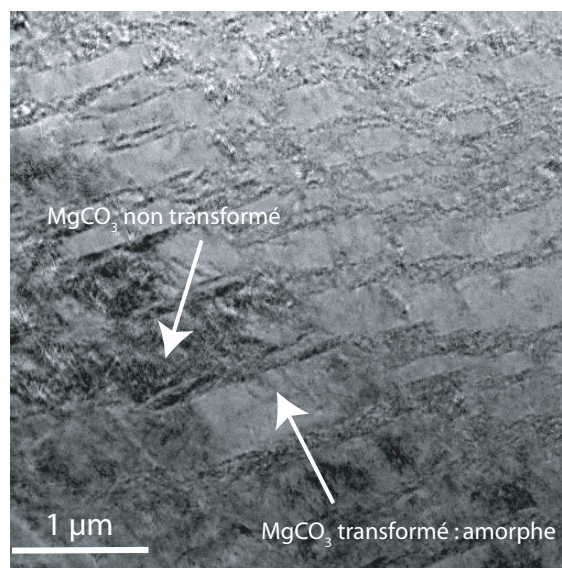
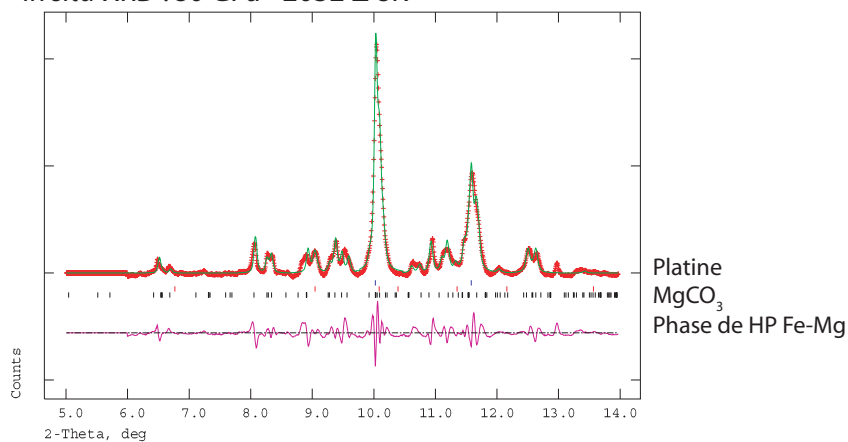


Image TEM



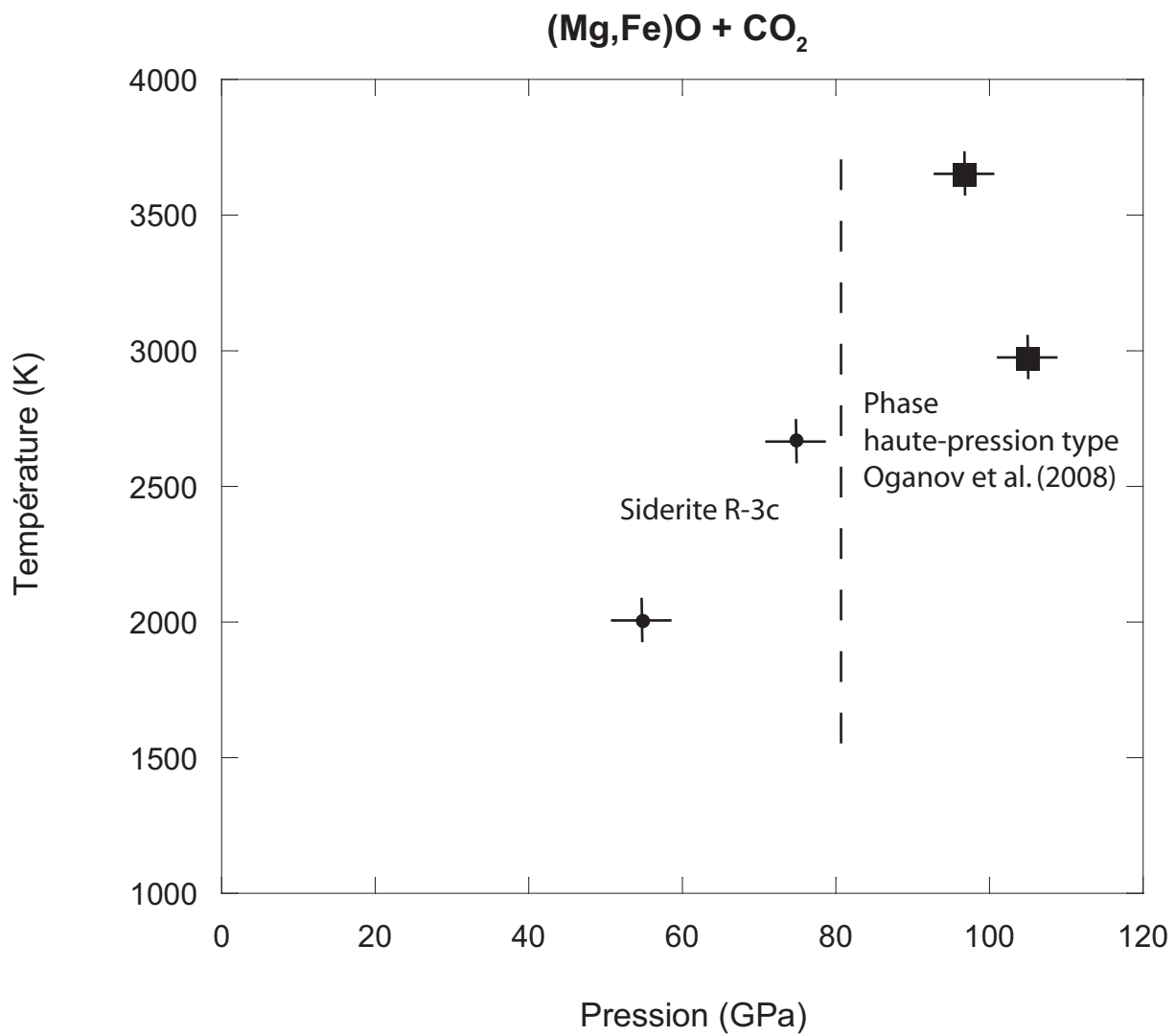
*in situ* XRD : 80 GPa - 2032 ± 8K



Formation de la phase de haute-pression observée dans le cas de (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> mais qui n'est pas trempable aux conditions ambiantes : la phase est retransformée en carbonate R-3c

## EXPÉRIENCES FAITES À PARTIR DE MÉLANGE $\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O} + \text{CO}_2$

*Conditions expérimentales:*

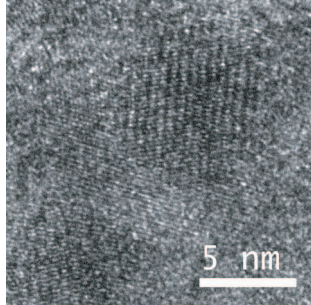




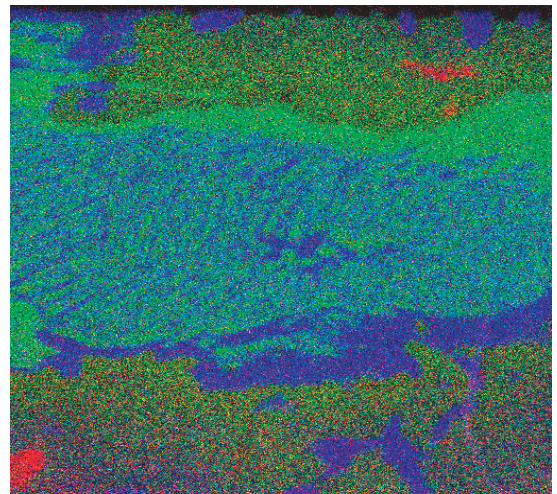
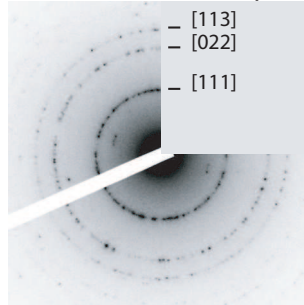
(Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> : 55 GPa, 2000K

nano-diamonds :

image HRTEM



diffraction électronique :



cartographie  
EDX

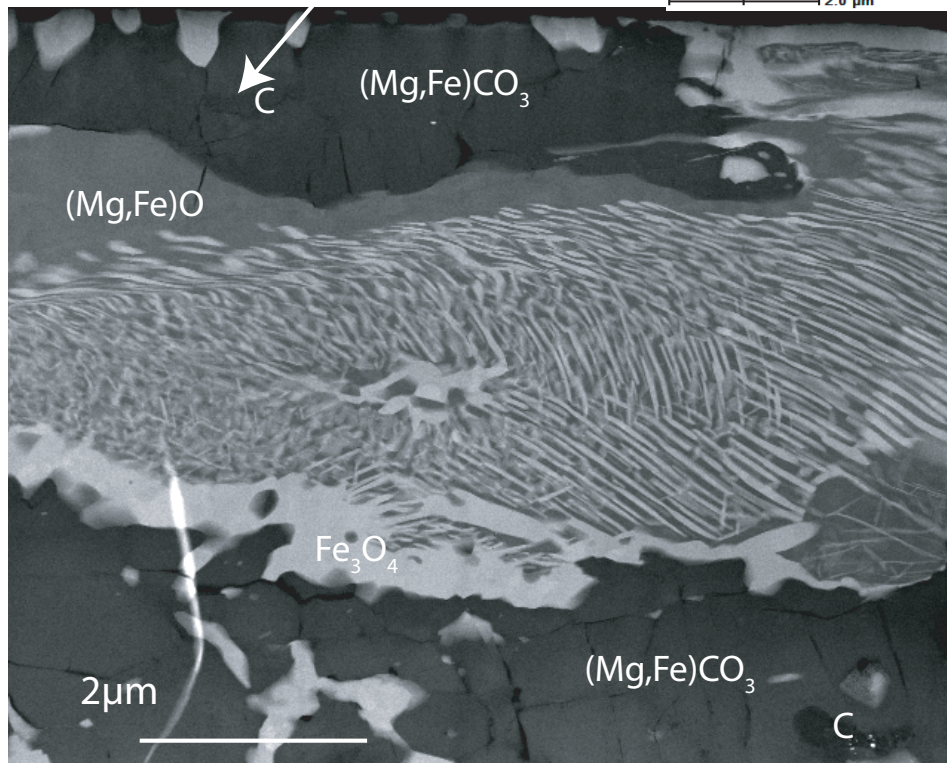
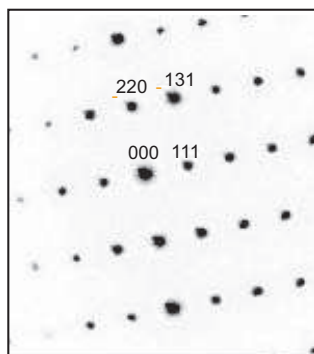
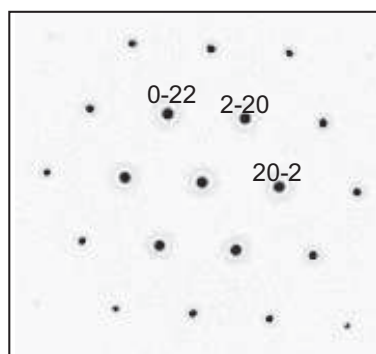


image STEM



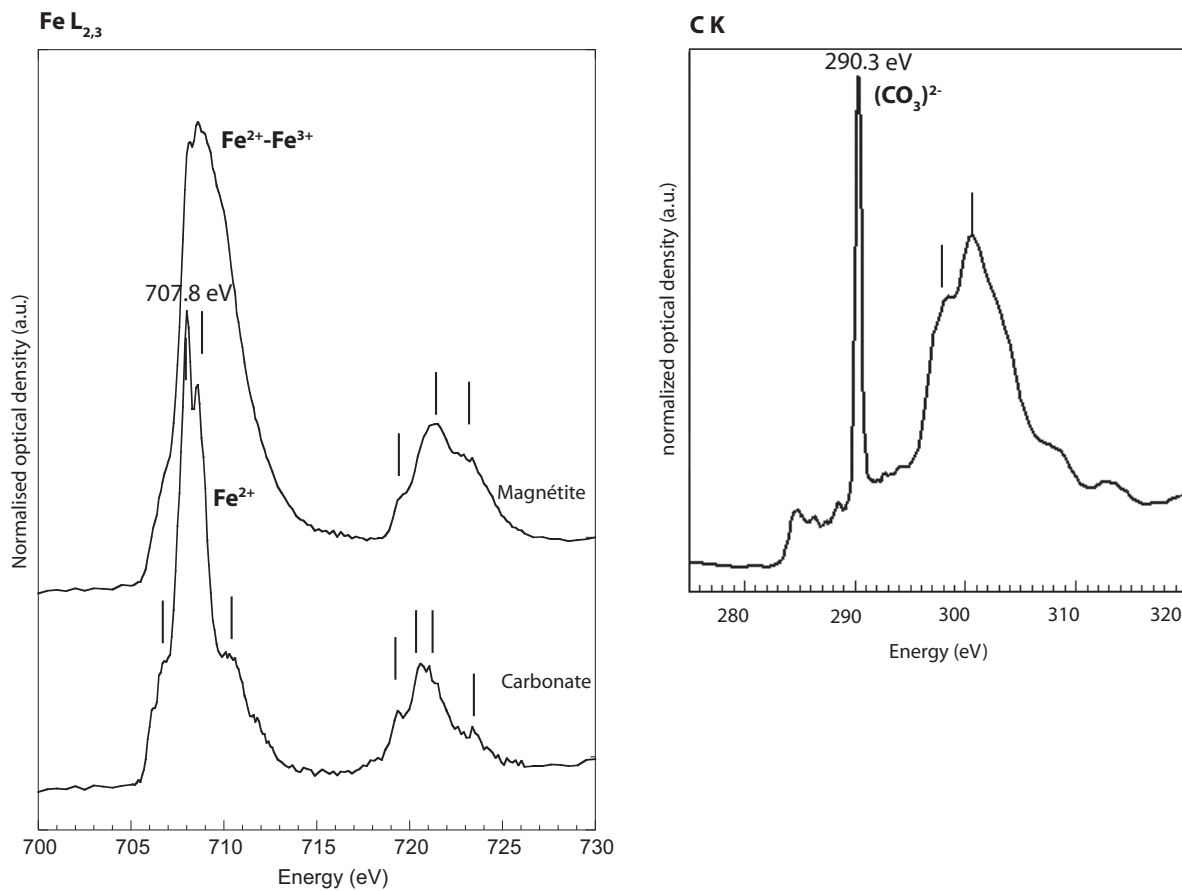
magnétite



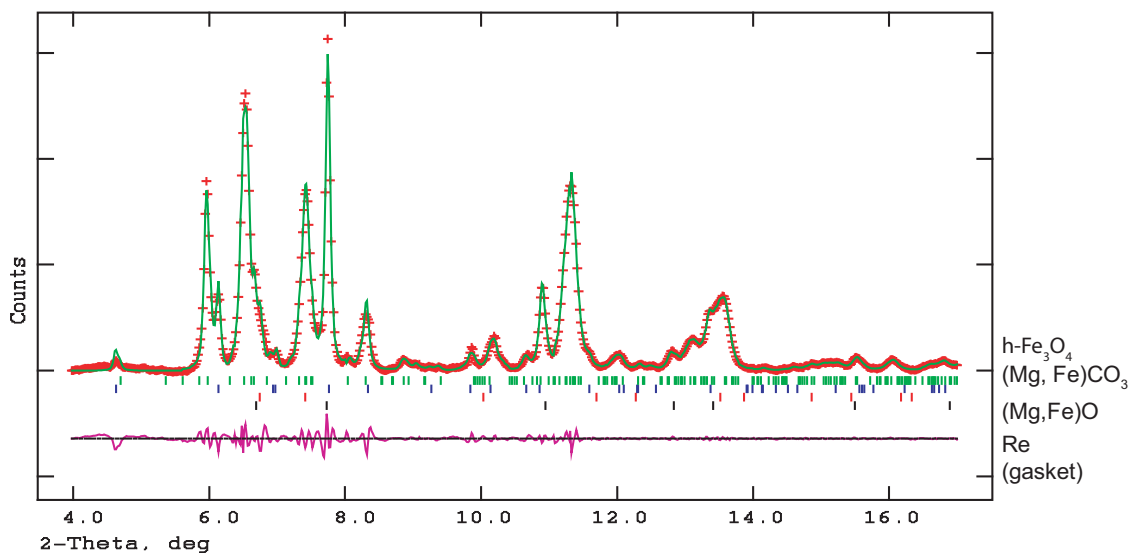
Ferropériclase



## STXM

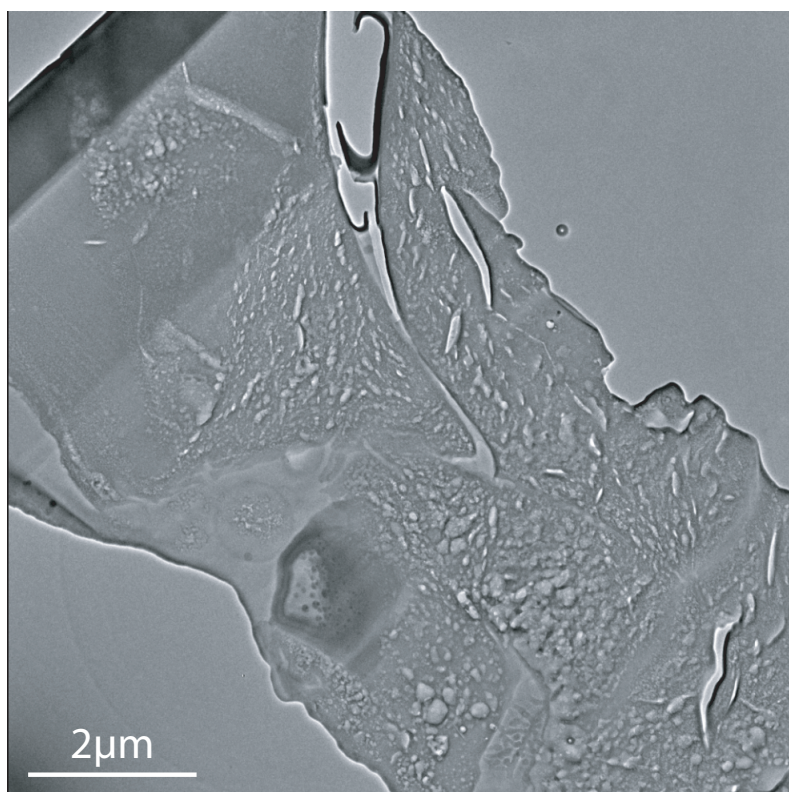


*in situ* XRD : 55 GPa-température ambiante



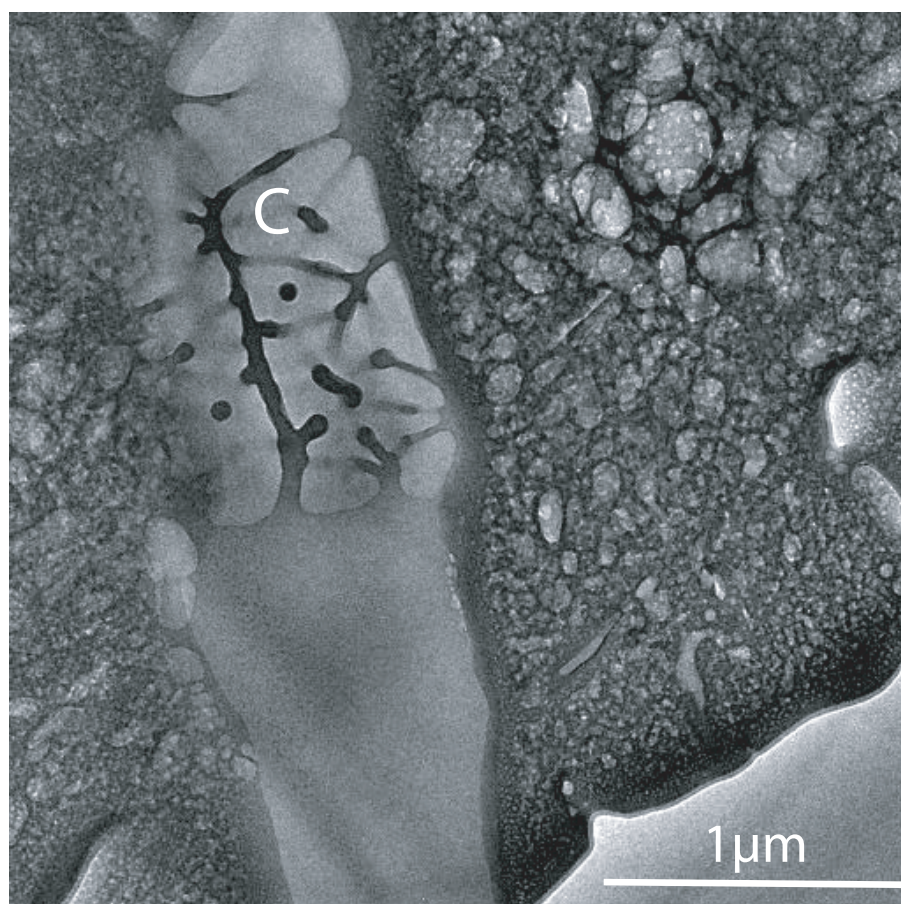
La recombinaison d'oxydes  $((Mg,Fe)O + CO_2$  à 55 GPa se fait sous la forme de carbonate R-3c  $(Mg,Fe)CO_3$  accompagné de réactions d'oxydoréduction permettant la formation de magnétite et de nano-diamants.

(Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> : 97 GPa - 3700K

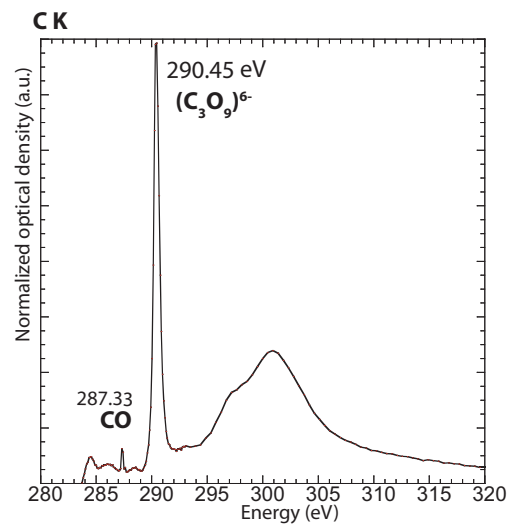


Composition homogène :  
Mg, Fe, O, C

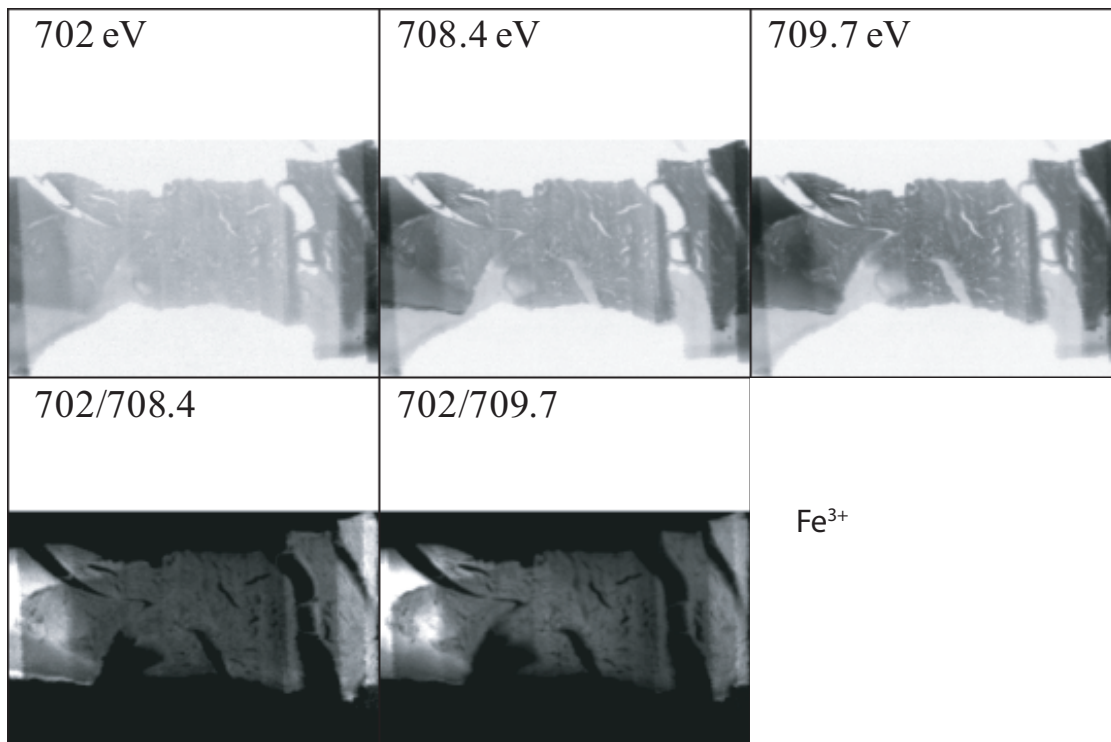
image TEM



STXM



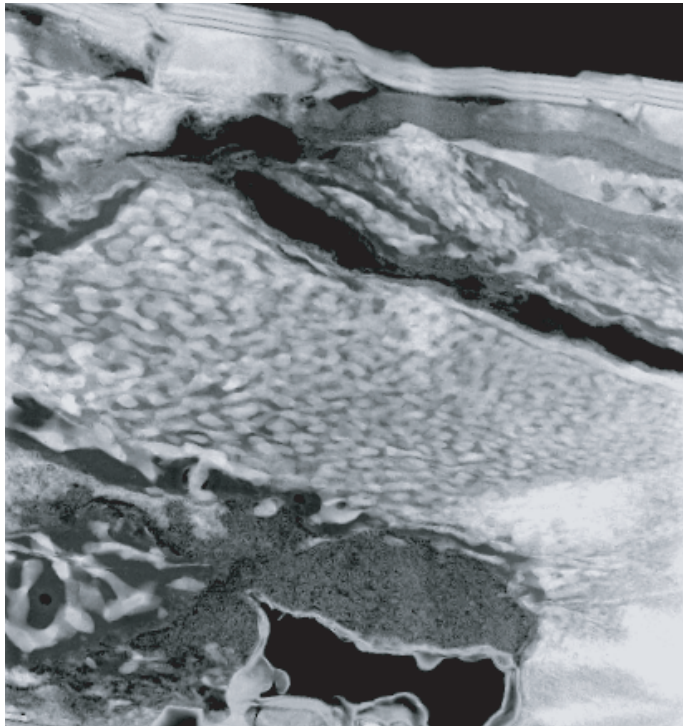
Fe L<sub>2,3</sub>



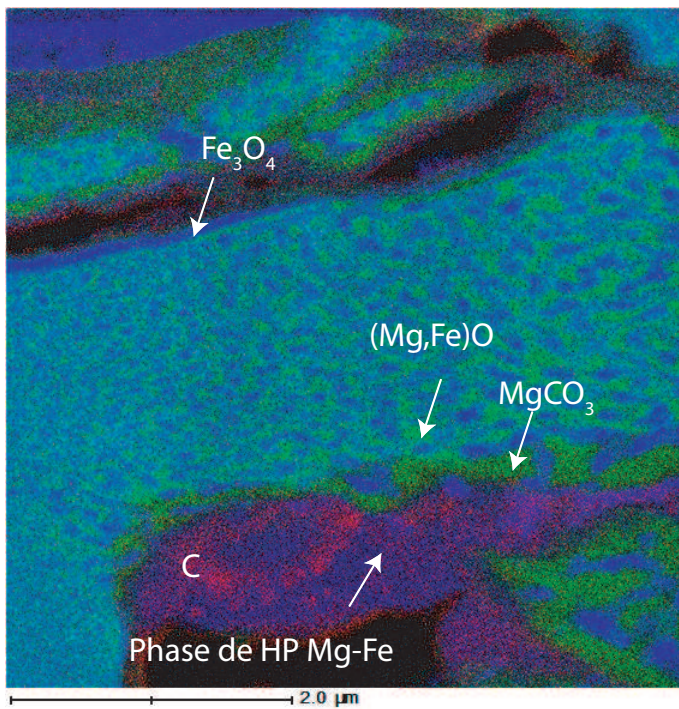
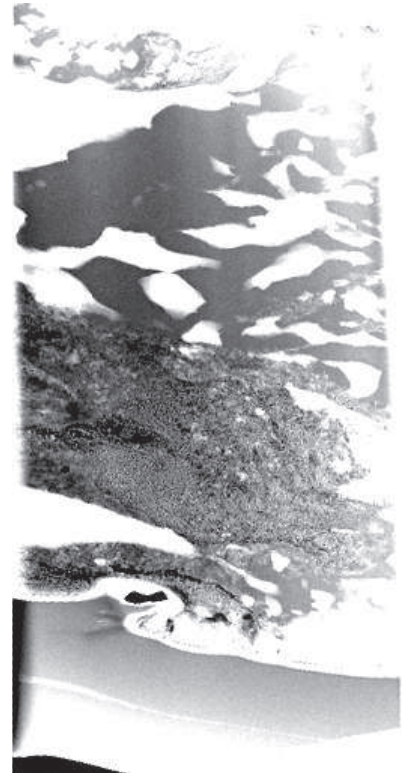
Formation de la phase de haute-pression observée dans le cas de composition initiale : (Mg,Fe)CO<sub>3</sub>.



(Mg,Fe)O + CO<sub>2</sub> : 105 GPa - 2900K

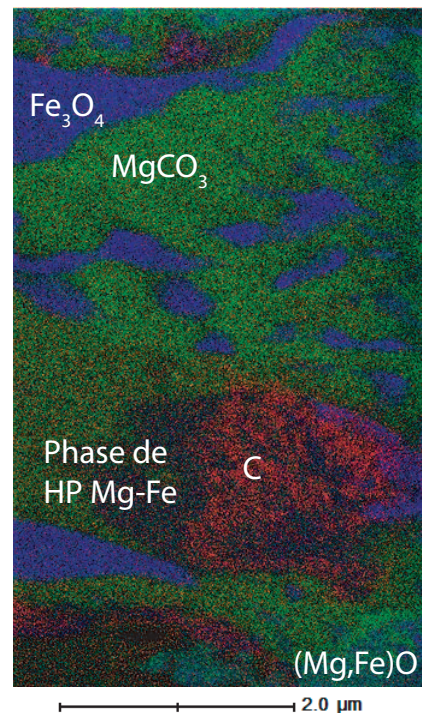


Images STEM



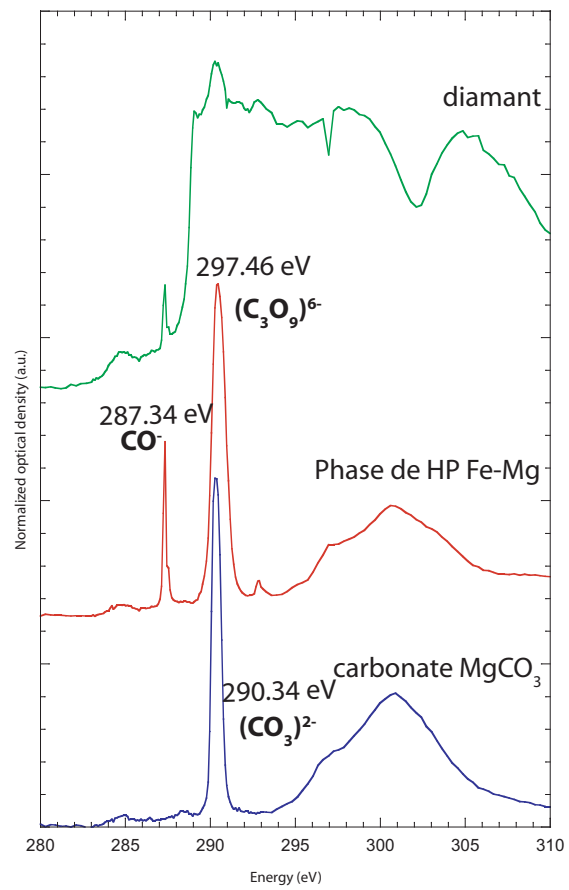
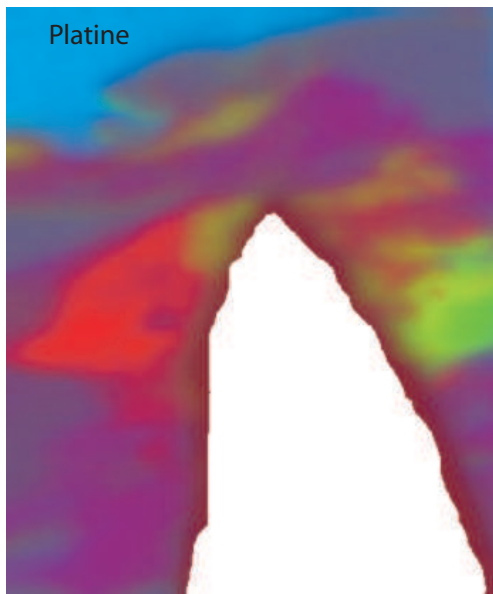
Cartographies EDX :

C ■  
 Fe ■  
 Mg ■

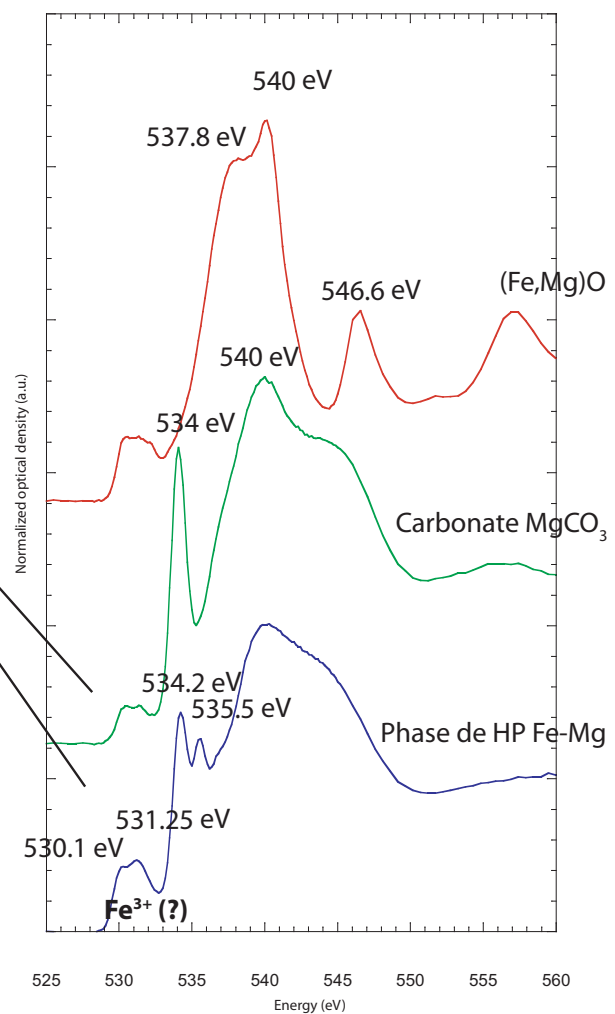
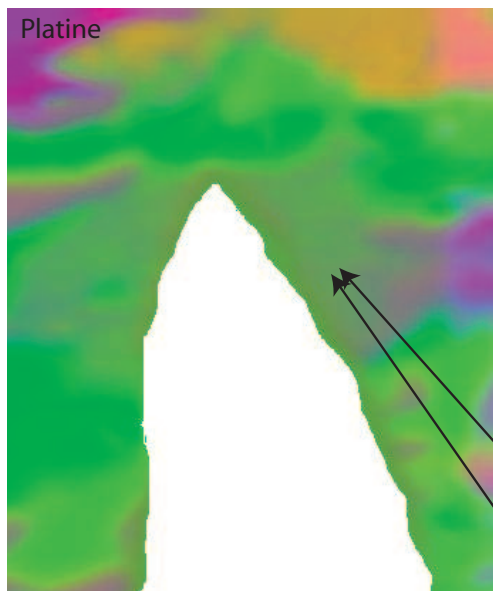


# STXM

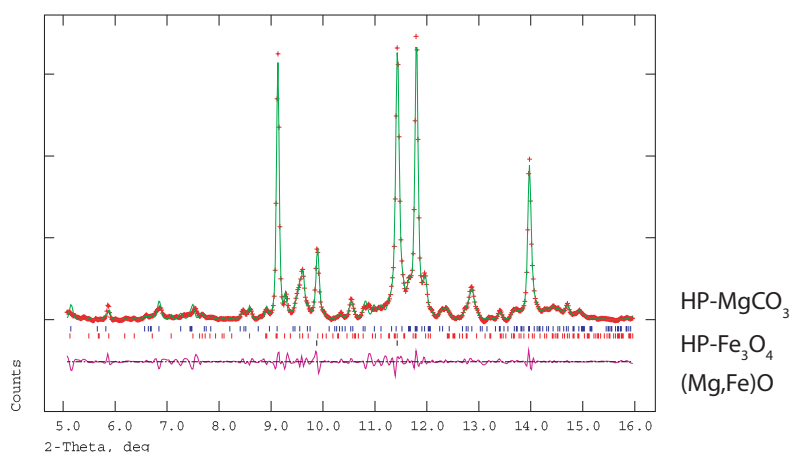
CK



OK



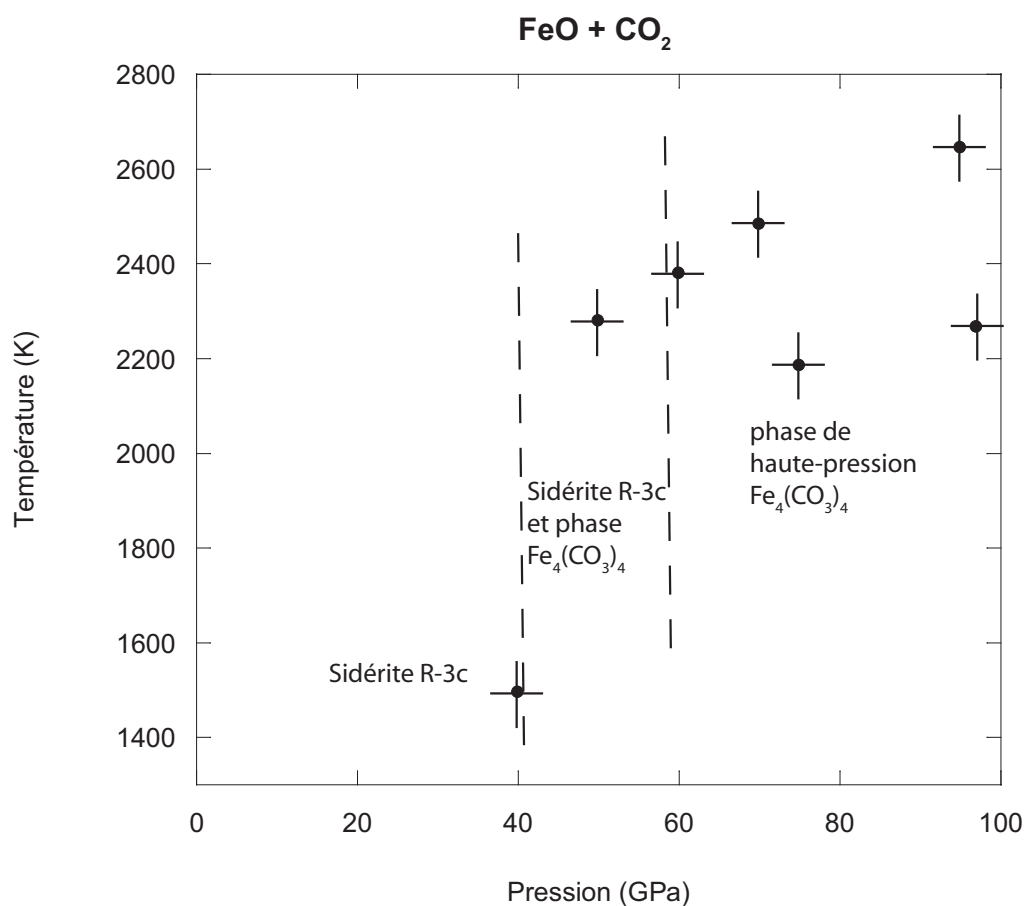
XRD *in situ* à 105 GPa - 2750 K



Formation de magnétite, nano-diamants et de la phase de haute-pression de (Mg,Fe)(C<sub>3</sub>O<sub>9</sub>). Probablement dû à effet de soret, du Mg<sub>x</sub>C<sub>3</sub>O<sub>9</sub> pure a pu se former en plus de la phase riche en Fe et Mg. Les deux phases ont la même structure à haute pression. La phase de haute-pression, dans le cas d'un pôle pur magnésien, n'étant pas trempable, un carbonate MgCO<sub>3</sub> de structure R-3c est observé dans certaine région de l'échantillon récupéré.

## EXPÉRIENCES FAITES À PARTIR DE MÉLANGE FeO+CO<sub>2</sub>

*Conditions expérimentales:*





FeO + CO<sub>2</sub> : 40-50 GPa + 1500-2300 K

Nano-diamants

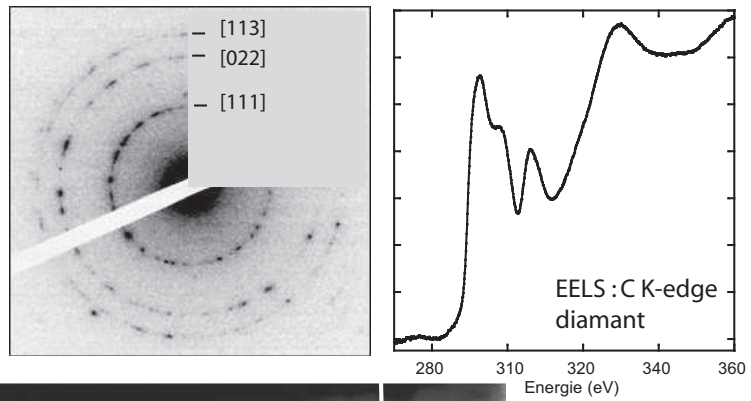
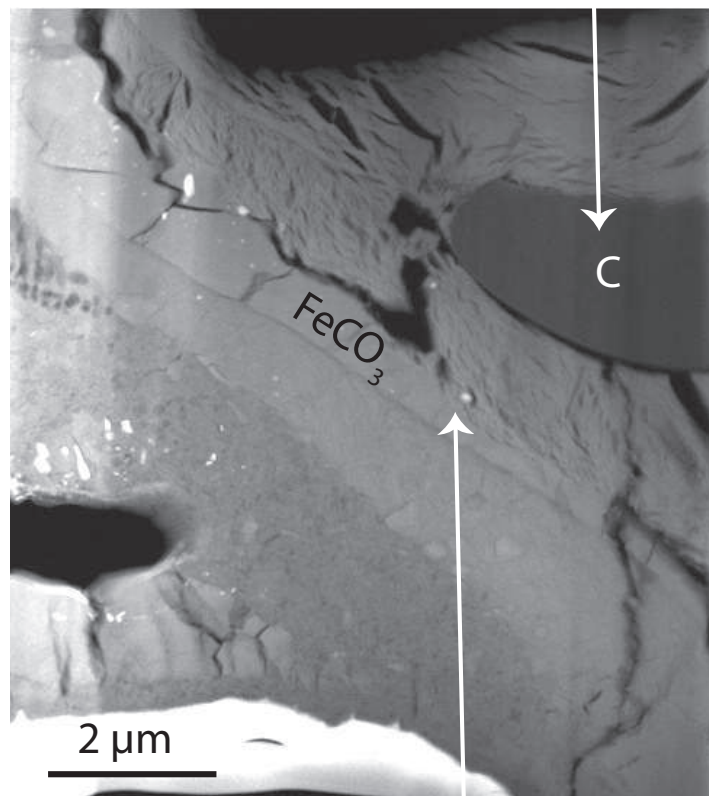
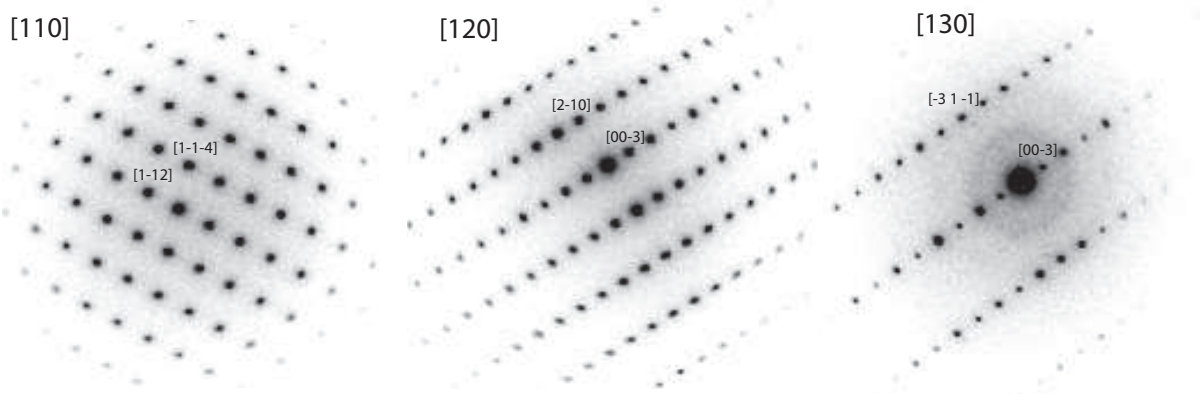


image STEM



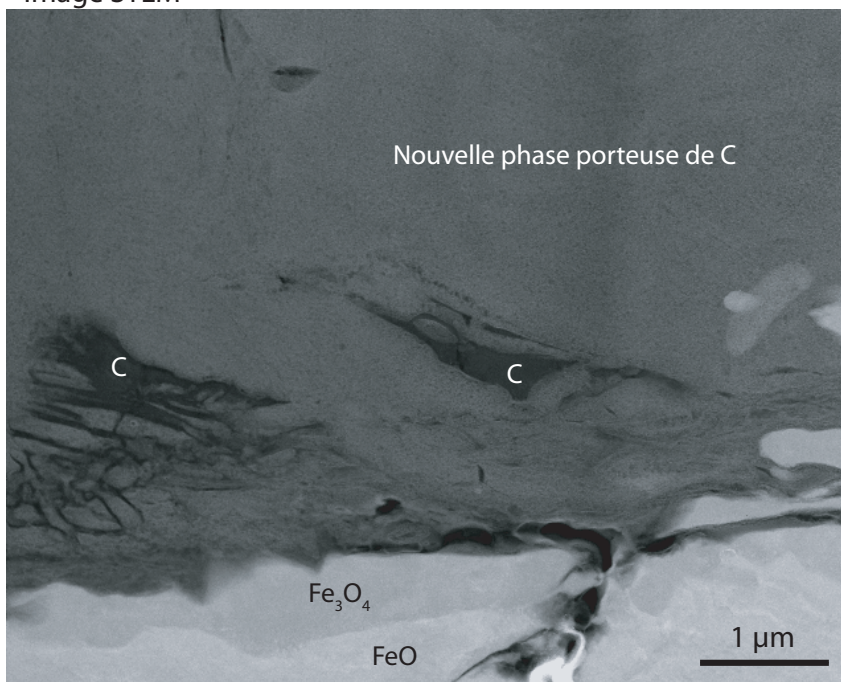
Diffractions électroniques : carbonate R-3c



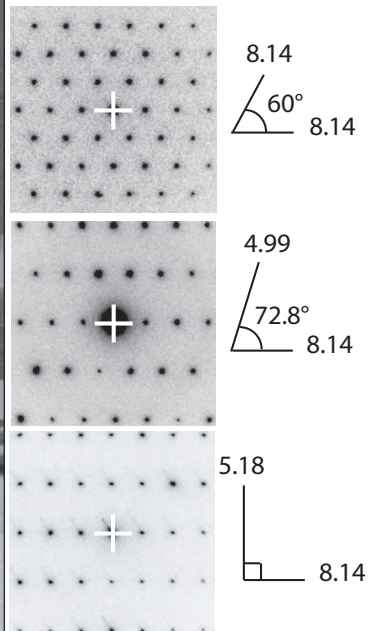


# FeO + CO<sub>2</sub> : 75 GPa - 2200K

image STEM

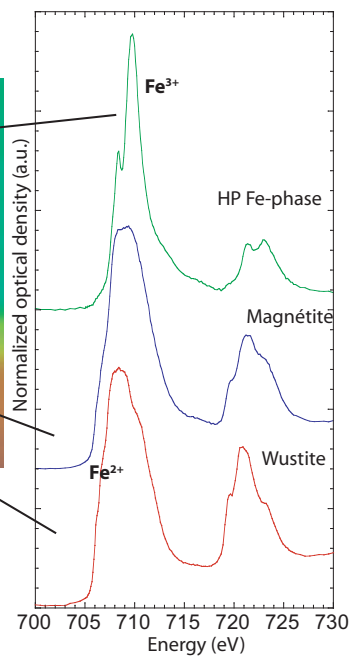
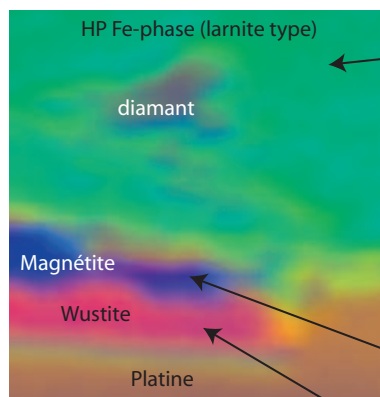


Diffractions électronique obtenue dans la phase de haute pression

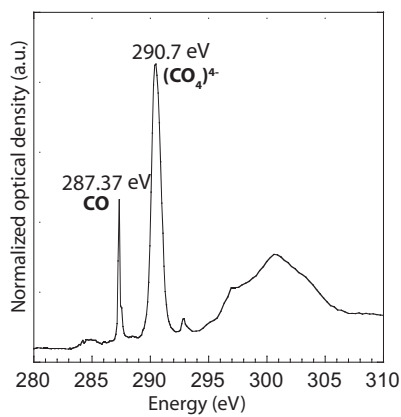


STXM

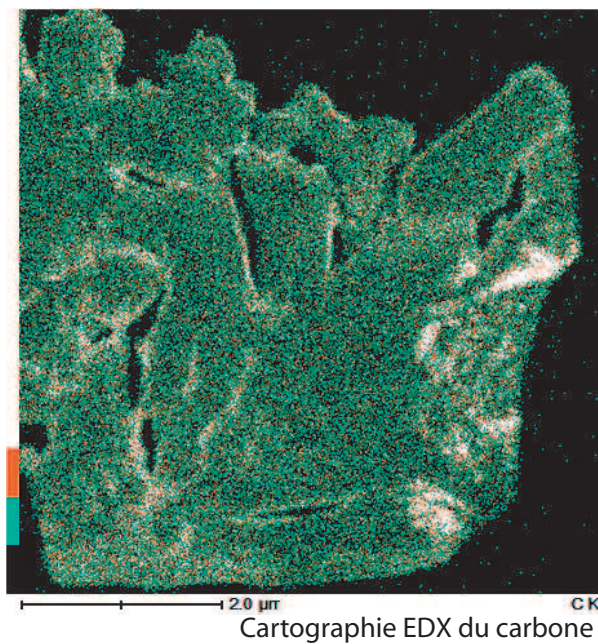
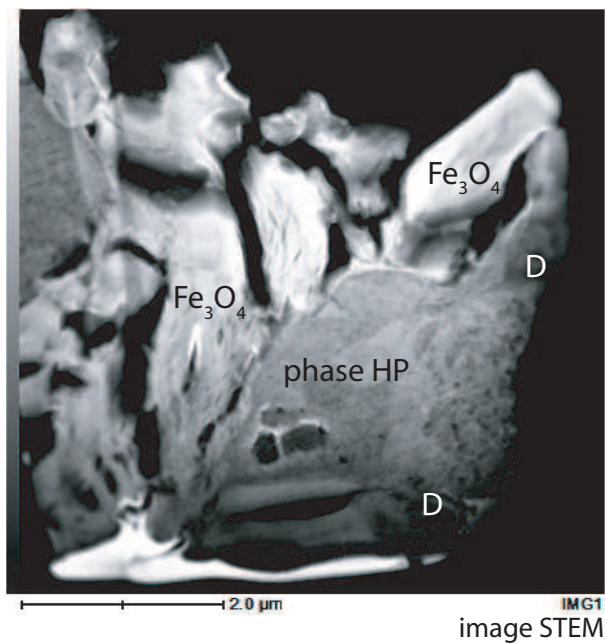
Fe L<sub>2,3</sub>



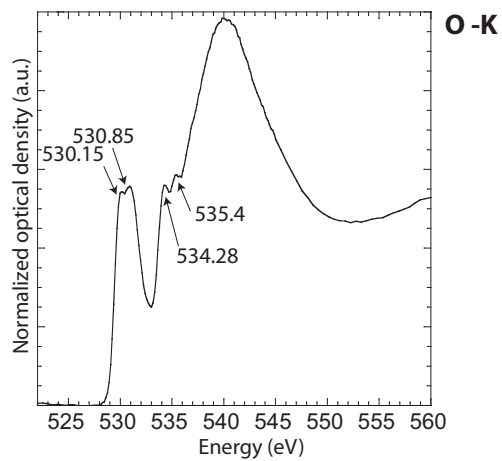
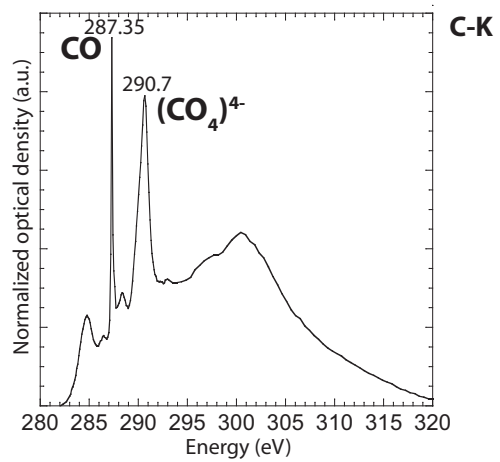
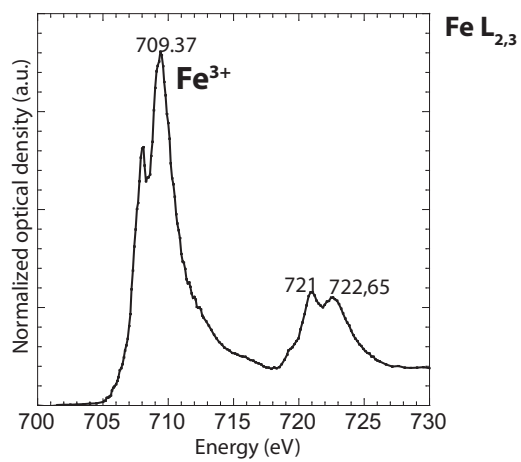
CK

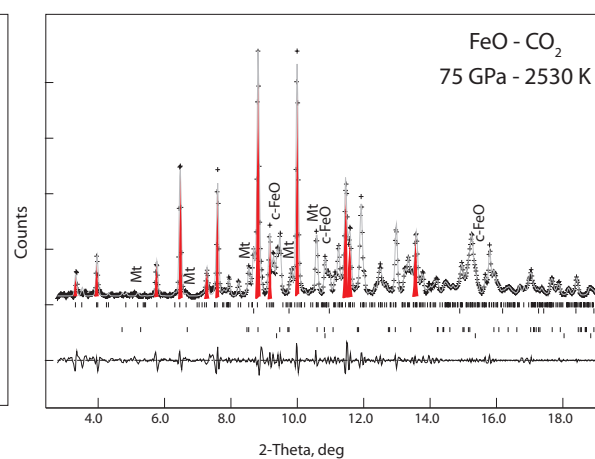


FeO + CO<sub>2</sub> : 75-95 GPa - 2300-2600K



STXM





173



EXPÉRIENCES FAITES À PARTIR DE MÉLANGE  $\text{MgO} + \text{CO}_2$

$\text{MgO} + \text{CO}_2$  : 82 GPa - 2400K

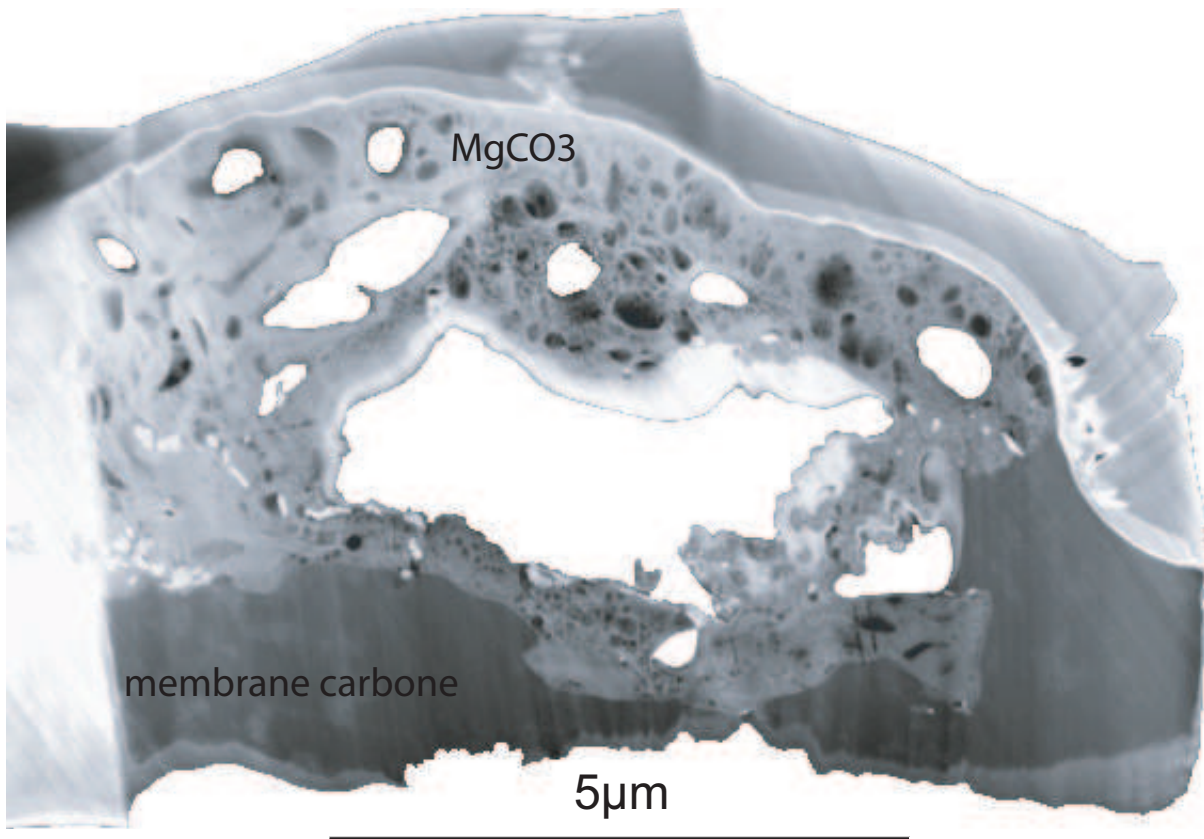
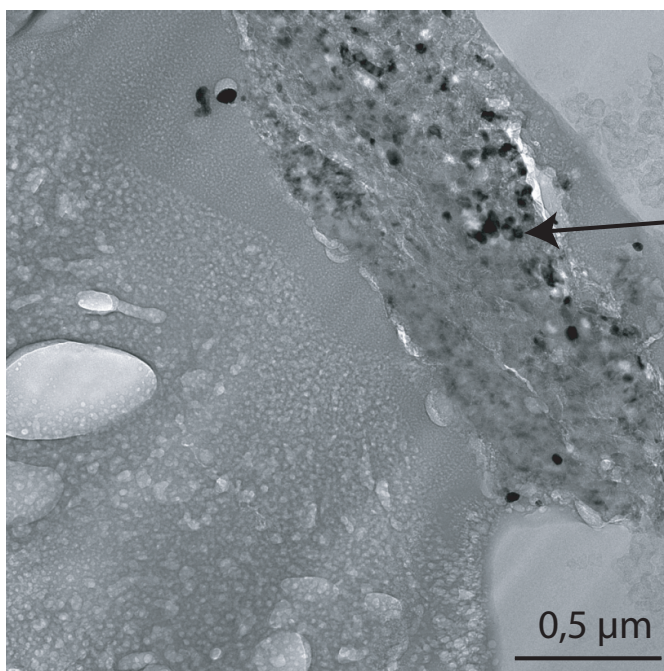
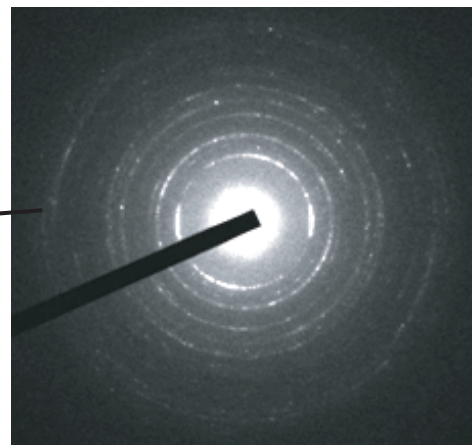


Image STEM



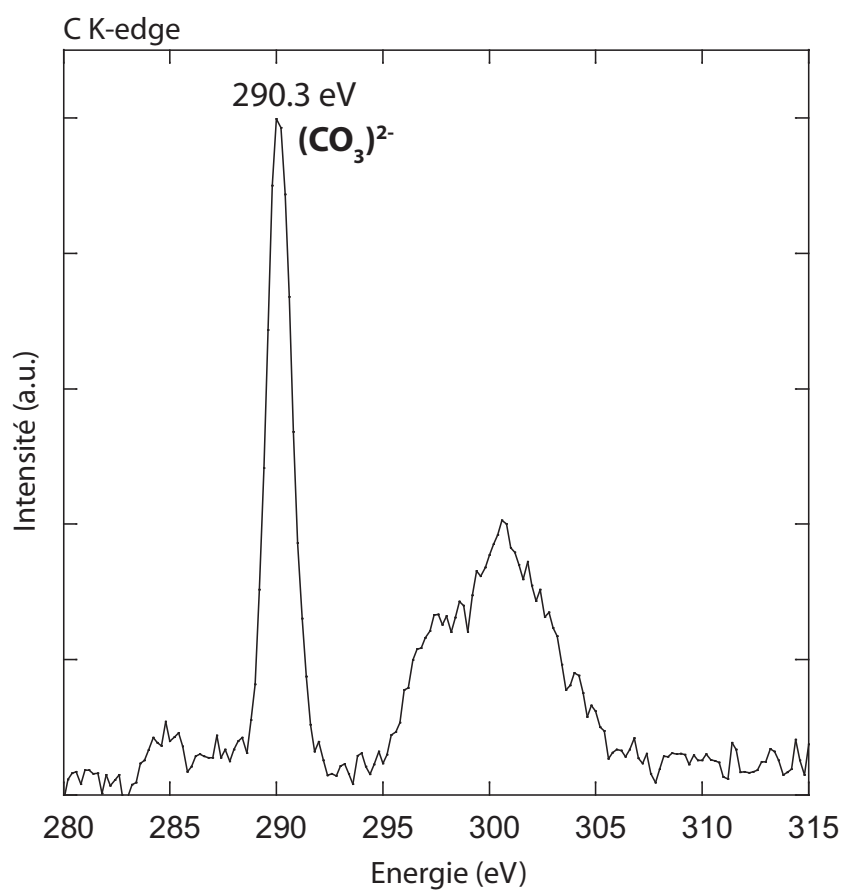
Diffraction électronique



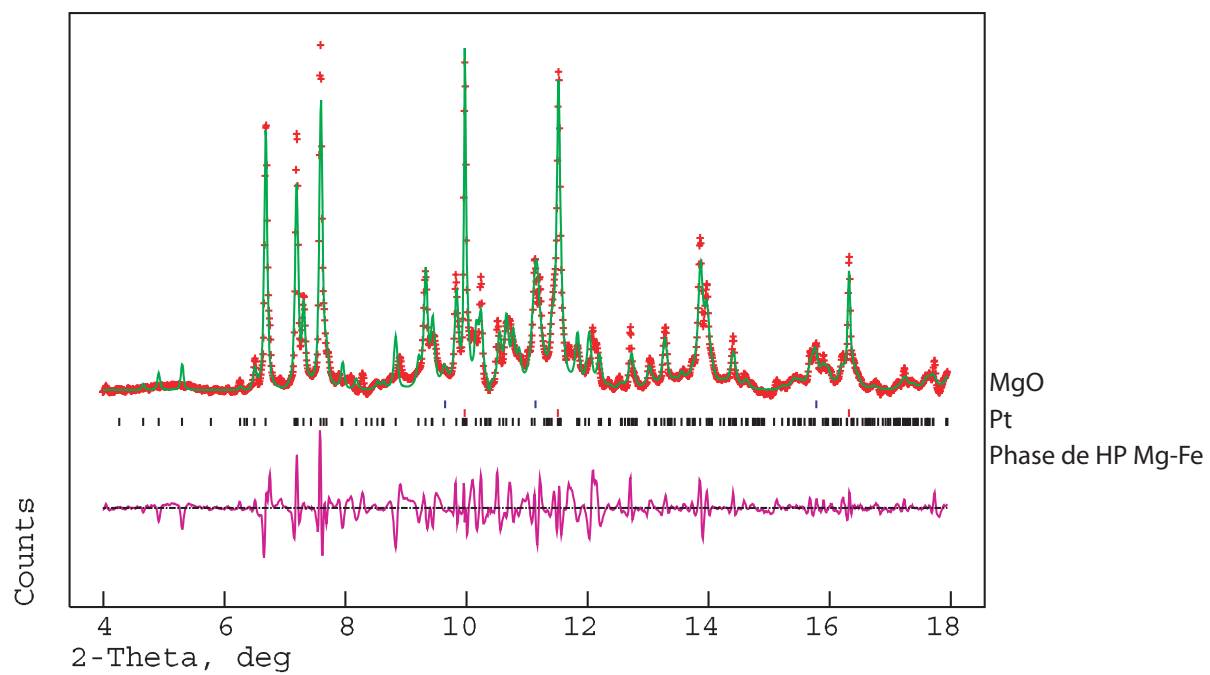
nano cristaux de  $\text{MgCO}_3$

Image TEM

STEM - EELS : fait à Orsay



*in situ* XRD : 80 GPa - 2350 K



MgO + CO<sub>2</sub> : 87 GPa - 2300K

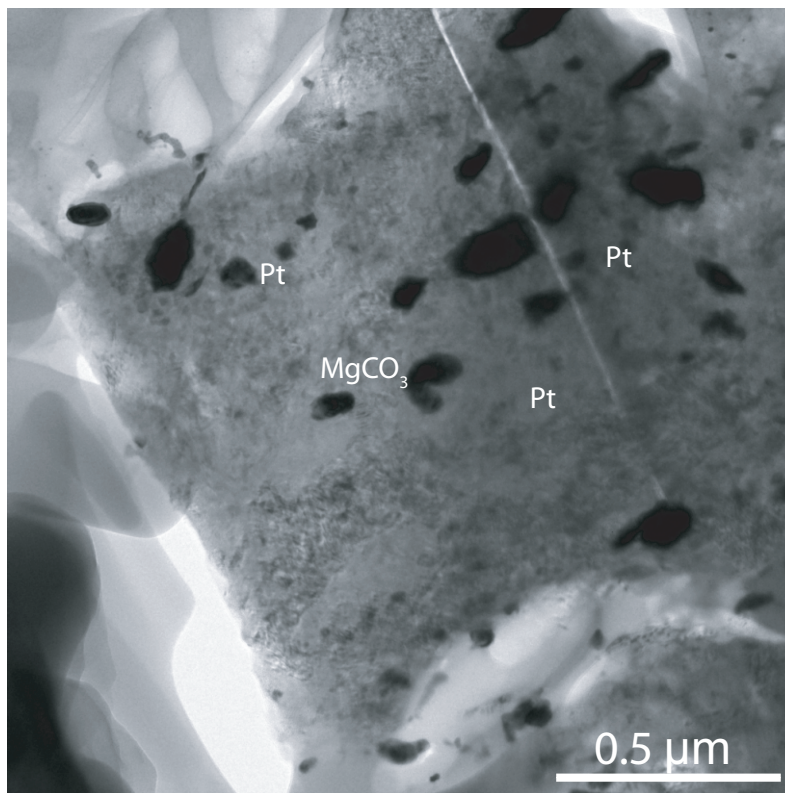
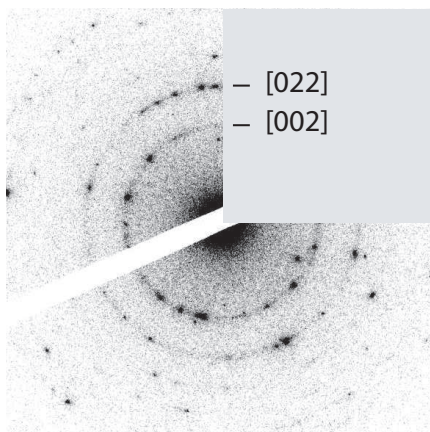
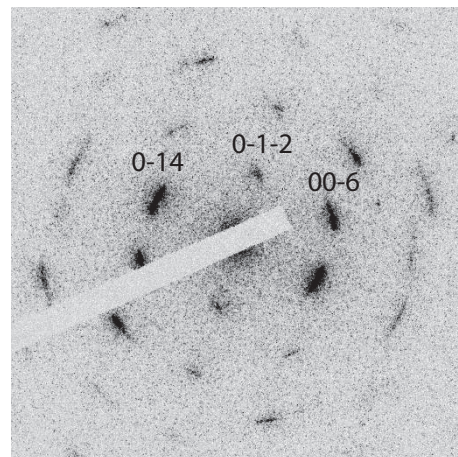


Image TEM

Diffractions électroniques:



d-spacing : 2,12 ; 1,47 ; 1,21 ; 1,04 : MgO

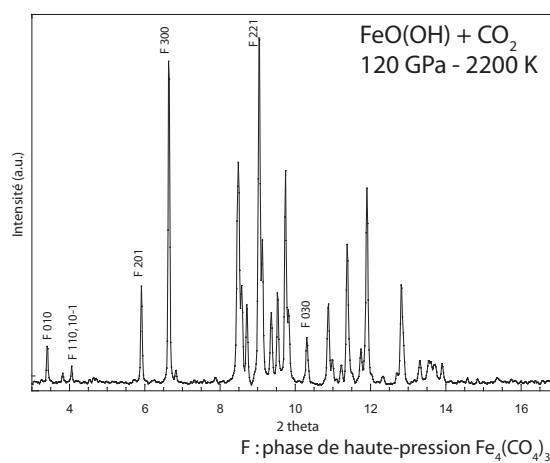
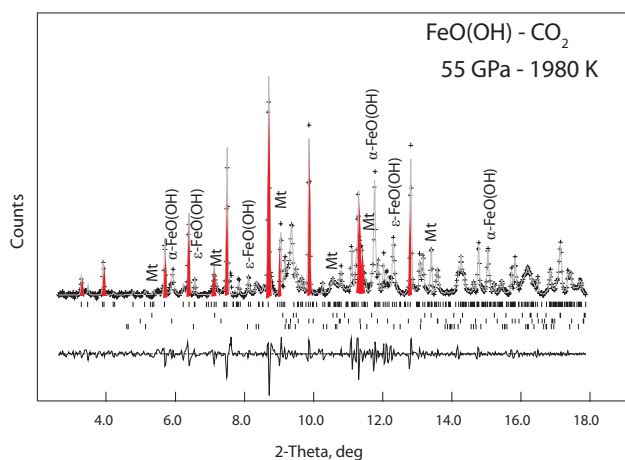
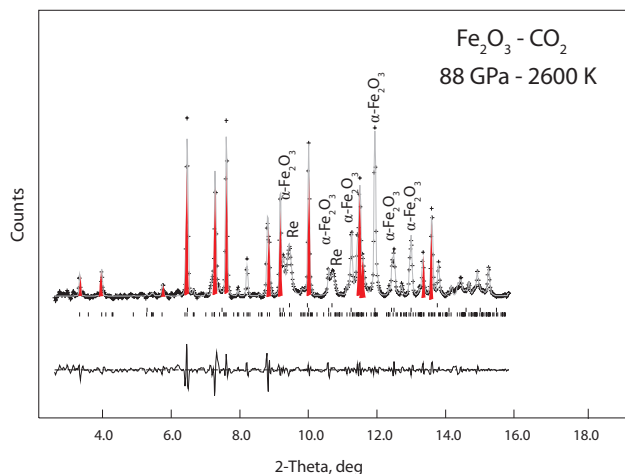


MgCO<sub>3</sub> selon l'axe [100]

Dans les deux expériences faites à partir de MgO + CO<sub>2</sub>, la phase de haute pression de MgCO<sub>3</sub>-(Mg,Fe)CO<sub>3</sub> a été synthétisée. Cette phase n'étant pas trempable aux conditions ambiantes, un carbonate R-3c est observé dans les deux lames FIB des échantillons récupérés.

## EXPÉRIENCES FAITES À PARTIR DE MÉLANGE $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ ET $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{CO}_2$

XRD *in situ*



Dans les deux types d'expérience, la recombinaison d'oxydes se fait pour former la phase de haute pression  $\text{Fe}_4(\text{CO}_4)_3$  observée dans le cas de mélanges  $\text{FeO} + \text{CO}_2$ . Dans le cas d'un mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$  où le fer est initialement présent sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ , seules les phases de haute-pression de l'hématite et  $\text{Fe}_4(\text{CO}_4)_3$ , alors que dans le cas de mélanges  $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{CO}_2$  est initialement présent sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ , de la magnétite est aussi observée.

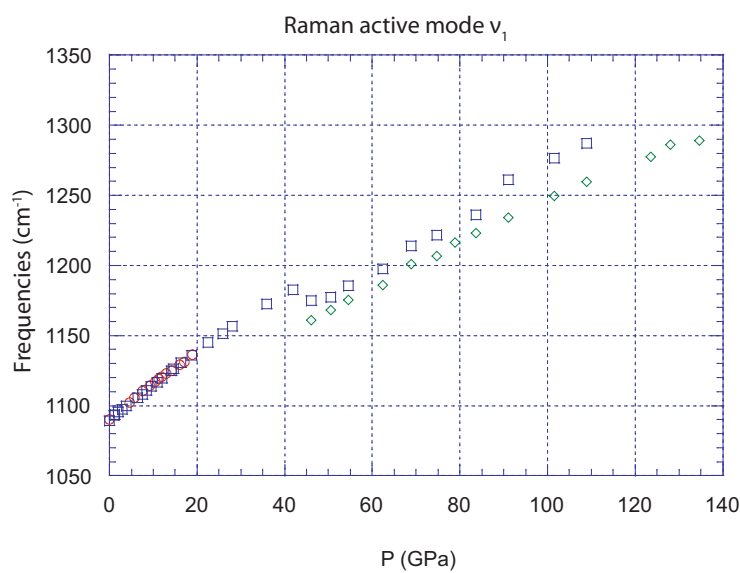
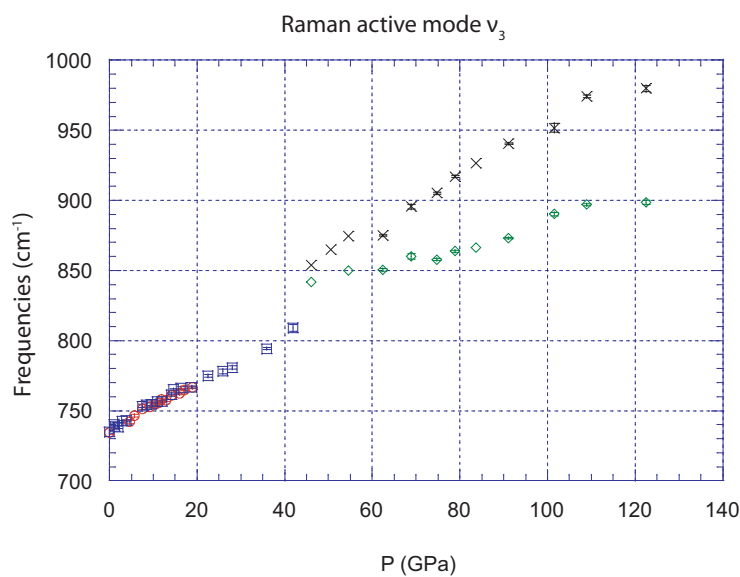
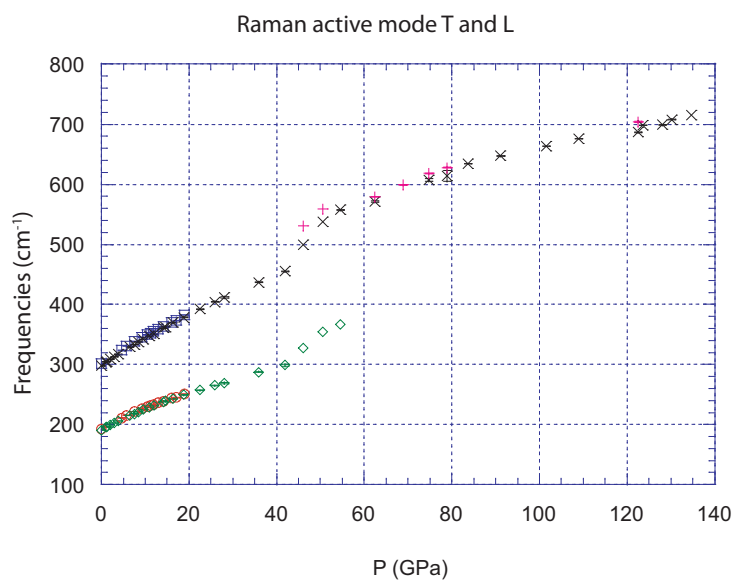


## ANNEXE 2

### POSITION ET INDEXATION DES PICS RAMAN

55Gpa		97 Gpa		75 Gpa	90 Gpa	97 Gpa	Phases associées
avant chauffage	Echantillon	CO <sub>2</sub>	Echantillon	Echantillon	Echantillon	Echantillon	
735						439	
		493	498				Phase HP MgCO <sub>3</sub>
	518	515		495	520	512	CO <sub>2</sub> -V a1
		530	528	513	525	538	CO <sub>2</sub> -V a2
	549						Sid-L
		562			565	550	
		646		636	575		
		729	732	693	732	718	(CO <sub>2</sub> -VI)
							CO <sub>2</sub> -III
		741	743	725			
		766	775	766	765	761	
		891	890	850	904	897	
	859	914	913	874	921	909	CO <sub>2</sub> -V b (CO <sub>2</sub> -VI)
	880						Sid-v3
	904						Sid-v3'
		930	929	898			
		977	988	948	994	985	CO <sub>2</sub> -V c2
		1119	1118	1068	1116	1111	CO <sub>2</sub> -V d
		1153		1172			
	1158						Sid-v1
		1210		1208			(CO <sub>2</sub> -VI)
	1221						Sid-v1'
			1225				Phase HP MgCO <sub>3</sub>
		1263		1265			CO <sub>2</sub> -V e (CO <sub>2</sub> -VI)

Positions des différents modes actifs Raman de la sidérite en fonction de la pression, et à température ambiante.



**ANNEXE 3**  
**TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES DISTANCES INTER -RÉTICULAIRES**  
**THÉORIQUES ET MESURÉES PAR DIFFRACTIONS ÉLECTRONIQUE**  
**EN TRANSMISSION SUR LES ÉCHANTILLONS RÉCUPÉRÉS**  
**APRÈS TRANSFORMATION À HAUTE PRESSION ET**  
**HAUTE TEMPÉRATURE POUR LES DIFFÉRENTES PHASES.**

**DIAMANT:**

Groupe d'espace Fd3m

Paramètres de mailles : a=3,559

h	k	l	d(hkl)	I/I <sub>max</sub>	d <sub>obs</sub>				
					(Mg,Fe)O + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>
					55 Gpa	40-50 GPa	75 GPa	95 GPa	105 GPa
1	1	1	2.05	100.0	1,99	2,06	2,08	2,08	2,1
0	2	2	1.25	38.8	1,2	1,27	1,27		1,26
1	1	3	1.07	24.3	1,03	1,08	1,08		

**MAGNETITE:**

Groupe d'espace                      Fd3m

Paramètres de mailles : a=8,394

h	k	l	d(hkl)	I/I <sub>max</sub>	d <sub>obs</sub>				
					(Mg,Fe)O + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeCO <sub>3</sub>
					55 Gpa	75 GPa	95 GPa	105 GPa	80Gpa
1	1	1	4.84	3.5	4,9	4,79	4,9	4,9	4,86
0	2	2	2.96	26.7	3,02	2,91	3,02	3,06	
1	1	3	2.53	100.0	2,56		2,54		2,56
2	2	2	2.42	7.9					
0	0	4	2.09	20.0		2,09	2,13	2,14	2,13
1	3	3	1.92	2.0	1,9		1,95		
2	2	4	1.71	9.5	1,72				
1	1	5	1.65	28.6					
0	4	4	1.48	43.3					
1	3	5	1.42	0.6			1,43		
2	4	4	1.39	0.0					
0	2	6	1.32	3.6					
3	3	5	1.28	9.6			1,29		
2	2	6	1.26	4.1					
4	4	4	1.21	3.0					
1	1	7	1.17	0.4			1,19		
2	4	6	1.12	4.2					
1	3	7	1.09	17.8			1,1		

# **SIDERITE :**

Groupe d'espace

R-3c

Paramètres de mailles : a=4,626 ; c= 15,288

h	k	l	d(hkl)	I/I <sub>max</sub>	d <sub>obs</sub>					
					(Mg,Fe)O + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	FeO + CO <sub>2</sub>	MgO + CO <sub>2</sub>	MgO + CO <sub>2</sub>	MgCO <sub>3</sub>
					55 Gpa	40-50 GPa	105 GPa	82 Gpa	87 Gpa	80 Gpa
0	1	2	3.54	18.5		3,57				3,59
0	1	-4	2.76	100.0	2,79	2,76	2,78	2,77		2,78
0	0	6	2.54	0.0			2,54			
1	1	0	2.31	22.6		2,37	2,31	2,35	2,27	2,35
1	1	3	2.10	9.7	2,12	2,15	2,13		2,1	2,14
0	2	-2	1.93	17.8	1,97				1,9	1,97
0	2	4	1.77	9.0	1,8					
0	1	8	1.72	20.2			1,72	1,72		1,73
1	1	6	1.71	21.9	1,72					1,69
1	2	-1	1.50	2.9		1,54			1,53	
1	2	2	1.48	14.3				1,5		
0	1	-10	1.42	1.8						1,42
1	2	-4	1.40	7.4		1,43				
0	2	-8	1.38	3.7				1,36		







## **REFERENCES :**



## A

- Abe, Y., 1988, Abundance of carbon in an impact-induced proto-atmosphere, *Proc. 21st. ISAS Lunar Planet. Symp.*, pp. 238-244.
- Alt, J.C., and Teagle, D.A.H., 1999, The uptake of carbon during alteration of ocean crust: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 1527-1535.
- Allegre C. J., Poirier J.P., Humler E., Hofman A., 1995, The chemical composition of the earth: *Earth Planet Science Letter*, 185, 49-69
- Alt, J.C., and Teagle, D.A.H., 2003, Hydrothermal alteration of upper oceanic crust formed at a fast-spreading ridge: mineral, chemical, and isotopic evidence from ODP Site 801: *Chemical Geology*, v. 201, p. 191-211.
- Anderson, O. L., and D. G. Isaak (2002), Another look at the core density deficit of Earth's outer core, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 131, 19–27.
- Andrault, D., Fiquet, G., Itie, J.P., Richet, P., Gillet, P., Hausermann, D., and Hanfland, M., 1998, Thermal pressure in the laser-heated diamond-anvil cell: An X-ray diffraction study: *European Journal of Mineralogy*, v. 10, p. 931-940.
- Andrault, D., and Fiquet, G., 2001, Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell: *Review of Scientific Instruments*, v. 72, p. 1283-1288.
- Aoki, K., Yamawaki, H., Sakashita, M., Gotoh, Y., and Takemura, K., 1994, Crystal-structure of the high-pressure phase of solid CO<sub>2</sub>: *Science*, v. 263, p. 356-358.
- Armstrong, R.I., 1968, A model for evolution of strontium and lead isotopes in a dynamic Earth: *Reviews of Geophysics*, v. 6, p. 175-&.
- Auzende, A.L., Badro, J., Ryerson, F.J., Weber, P.K., Fallon, S.J., Addad, A., Siebert, J., and Fiquet, G., 2008, Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 269, p. 164-174.

## B

- Badro, J., et al. 2003, Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity, *Science*, 300, 789– 791.
- Ballhaus, C., Berry, R.F., & Green, D.H., 1990, Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle *Nature* 348 : 437-440.
- Ballhaus, C., 1995, Is the upper-mantle metal-saturated: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 132, p. 75-86.
- Bassett, W.A., and Weathers, M.S., 1986, Temperature-measurement in laser heated diamond anvil cells: *Physica B & C*, v. 139, p. 900-902.
- Batson, P. E. & Bruley, J., 1991, Dynamic screening of the core exciton-energy-loss scattering. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 350-353
- Benedetti, L.R., and Loubeyre, P., 2004, Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell: *High Pressure Research*, v. 24, p. 423-445.

- Benzerara, K., Yoon, T.H., Tyliczszak, T., Constantz, B., Spormann, A.M., and Brown, G.E., Jr., 2004, Scanning Transmission X-ray Microscopy Study of Microbial Calcification. *Geobiology*, 2, 249-259.
- Birch, F. (1964), Density and composition of mantle and core, *J. Geophys. Res.*, 69, 4377–4388.
- Biellmann, C., Gillet, P., Guyot, F., Peyronneau, J., and Reynard, B., 1993, Experimental-evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 118, p. 31-41.
- Bischoff, W.D., Sharma, S.K., and Mackenzie, F.T., 1985, CARBONATE ION DISORDER IN SYNTHETIC AND BIOGENIC MAGNESIAN CALCITES - A RAMAN SPECTRAL STUDY: *American Mineralogist*, v. 70, p. 581-589.
- Blichert-Toft, J., Frey, F.A., and Albarede, F., 1999, Hf isotope evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts: *Science*, v. 285, p. 879-882.
- Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.L., Perrillat J.P., Guyot F. and Fiquet G. 2011 A new host for carbon in the deep Earth, *PNAS*, in press. Références :
- Boulard E., Guyot F., Fiquet G., 2011b, Pressure induced spin transition in siderite FeCO<sub>3</sub> studied by Raman spectroscopy: in preparation.
- Boultif, A., and Louer, D., 1991, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method: *Journal of Applied Crystallography*, v. 24, p. 987-993.
- Boultif, A., and Louer, D., 2004, Powder pattern indexing with the dichotomy method: *Journal of Applied Crystallography*, v. 37, p. 724-731.
- Brenker, F.E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., Szaloki, I., Nasdala, L., Joswig, W., and Kaminsky, F., 2007, Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 260, p. 1-9.
- Brey, G., Brice, W.R., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L., and Ryabchikov, I.D., 1983, Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 62, p. 63-74.
- Brown, J.M., and Shankland, T.J., 1981, thermodynamic parameters in the earth as determined from seismic profiles: *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, v. 66, p. 579-596.
- Brown, M., 2006, Duality of thermal regimes is the distinctive characteristic of plate tectonics since the Neoproterozoic: *Nature*, v. 34, p. 961-964.
- Budyko, M.I., Ronov, A.B., and Yanshin, A.L., 1987, History of the Earth's atmospheres, *in* Springer-Verlag, ed.: New York.
- Buob, A., Luth, R.W., Schmidt, M.W., and Ulmer, P., 2006, Experiments on CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> solid solutions at high pressure and temperature: *American Mineralogist*, v. 91, p. 435-440.

## C

- Canil, D., 1990, experimental-study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths: *Geology*, v. 18, p. 1011-1013.
- Canil, D., and Oneill, H.S.C., 1996, Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages: *Journal of Petrology*, v. 37, p. 609-635
- Cartigny, P., 2005, Stable isotopes and the origin of diamond: *Elements*, v. 1, p. 79-84.
- Catling, D.C., Zahnle, K.J., and McKay, C.P., 2001, Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth: *Science*, v. 293, p. 839-843.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N., 2002, Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 degrees 14 ' N, MAR): *Chemical Geology*, v. 191, p. 345-359.
- Chervin J.C., Canny B., Besson J.M. and Pruzan P., 1995, A diamond anvil cell for IR microspectroscopy; *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (3), 2595-2598.
- Chervin, J.C., Canny, B., and Mancinelli, M., 2002, Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells: *High Pressure Research*, v. 21, p. 305-314.
- Christensen, U.R., and Hofmann, A.W., 1994, Segregation of the subducted oceanic-crust in the mantle: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 99, p. 19867-19884.
- Coltice, N., and Ricard, Y., 1999, Geochemical observations and one layer mantle convection: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 174, p. 125-137.
- Coltice, N., Simon, L., and Lecuyer, C., 2004, Carbon isotope cycle and mantle structure: *Geophysical Research Letters*, v. 31.
- Condie, K.C., 2001, Global change related to Rodinia and Gondwana: *Gond. Res.*, v. 4, p. 598-599.
- Couture, L., 1947, Etude de spectres de vibrations de monocristaux ioniques: *Ann.Phys.*, v. 17, p. 88-122.
- Creager, K.C., and Jordan, T.H., 1984, Slab penetration into the lower mantle: *Journal of Geophysical Research*, v. 89, p. 3031-3049.

## D

- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., and Withers, A.C., 2004, Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 227, p. 73-85.
- Dasgupta, R., and Hirschmann, M.M., 2006, Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide: *Nature*, v. 440, p. 659-662.
- Dasgupta, R., and Hirschmann, M.M., 2007, Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite: *American Mineralogist*, v. 92, p. 370-379.
- Dasgupta, R., and Walker, D., 2008, Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean

environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 4627-4641.

- Dasgupta, R., and Hirschmann, M.M., 2010, The deep carbon cycle and melting in Earth's interior, *Earth and Planetary Science Letters*.
- Davis, S.J., and Caldeira, K., 2010, Consumption-based accounting of CO<sub>2</sub> emissions: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, p. 5687-5692.
- Deines, P., 2002, The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths: *Earth-Science Reviews*, v. 58, p. 247-278.
- Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L.M., and Allegre, C.J., 2003, Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle: *Chemical Geology*, v. 202, p. 257-273.
- Dewaele, A., Fiquet, G., Andrault, D., and Hausermann, D., 2000, P-V-T equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 105, p. 2869-2877.
- Dong, J.J., Tomfohr, J.K., and Sankey, O.F., 2000, Rigid intertetrahedron angular interaction of nonmolecular carbon dioxide solids: *Physical Review B*, v. 61, p. 5967-5971.
- Duffy, T.S., and Ahrens, T.J., 1995, compressional sound-velocity, equation of state, and constitutive response of shock-compressed magnesium-oxide: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 100, p. 529-542.
- Duffy, T.S., Hemley, R.J., and Mao, H.K., 1995, equation of state and shear-strength at multimegabar pressures - magnesium-oxide to 227 GPa: *Physical Review Letters*, v. 74, p. 1371-1374.
- Dupre, B., Dessert, C., Oliva, P., Godderis, Y., Viers, J., Francois, L., Millot, R., and Gaillardet, J., 2003, Rivers, chemical weathering and Earth's climate: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 335, p. 1141-1160.

## E

- Edwards, H.G.M., Villar, S.E.J., Jehlicka, J., and Munshi, T., 2005, FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals: *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 2273-2280.
- Effenberger, H., Mereiter, K., and Zemann, J., 1981, Crystal-structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates: *Zeitschrift Fur Kristallographie*, v. 156, p. 233-243.
- Egerton, R.F., 1979, K-shell ionization cross-sections for use in microanalysis: *Ultramicroscopy*, v. 4, p. 169-179.
- Egerton, R.F., 1996, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in The Electron Microscope*, Springer, p. 500.
- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Hofmann, A.W., and Stolper, E.M., 1996, Oxygen isotope constraints on the sources of Hawaiian volcanism: *Earth and Planetary Science Letters*,

v. 144, p. 453-467.

Enouz-Védrenne, S., 2007, *Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes hétéroatomiques de type C-N et C-B-N*: Montpellier, Université Montpellier II, Science et techniques du Languedoc.

## F

Farber, D.L., Antonangeli, D., Aracne, C.M., and Benterou, J., 2006, Preparation and characterization of single crystal samples for high-pressure experiments: *High Pressure Research*, v. 26, p. 1-10.

Fei, Y.W., and Mao, H.K., 1994, In-situ determination of the FeO phase of FeO at high-pressure and temperature: *Science*, v. 266, p. 1678-1680.

Fei, Y.W., Zhang, L., Corgne, A., Watson, H., Ricolleau, A., Meng, Y., and Prakapenka, V., 2007a, Spin transition and equations of state of (Mg, Fe)O solid solutions: *Geophysical Research Letters*, v. 34.

Fei, Y. W. et al., 2007b, Toward an internally consistent pressure scale. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104, 9182-9186, doi:10.1073/pnas.0609013104.

Fiquet, G., Andrault, D., Itie, J.P., Gillet, P., and Richet, P., 1996, X-ray diffraction of periclase in a laser-heated diamond-anvil cell: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 95, p. 1-17.

Fiquet, G., and Andrault, D., 1999, Powder X-ray diffraction under extreme conditions of pressure and temperature: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 6, p. 81-86.

Fiquet, G., Guyot, F., Kunz, M., Matas, J., Andrault, D., and Hanfland, M., 2002, Structural refinements of magnesite at very high pressure: *American Mineralogist*, v. 87, p. 1261-1265.

Fiquet, G., Auzende, A.L., Siebert, J., Corgne, A., Bureau, H., Ozawa, H., Garbarino, G., 2010, Melting of Peridotite to 140 Gigapascals, *Science* 329: 1516-1518

Frost, D.J., and Langenhorst, F., 2002, The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Fe-Mg partitioning between magnesiowustite and magnesium silicate perovskite: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 199, p. 227-241.

Frost, D.J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C.A., Tronnes, R.G., and Rubie, D.C., 2004, Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle: *Nature*, v. 428, p. 409-412.

Frost, D.J., and McCammon, C.A., 2008, The redox state of Earth's mantle: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 36, p. 389-420.

## G

Genda, H., and Abe, Y., 2003, Survival of a proto-atmosphere through the stage of giant impacts: the mechanical aspects: *Icarus*, v. 164, p. 149-162.

Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K.D., and Terasaki, H., 2009, Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesio碳酸 melt in the Earth's deep mantle: *Chemical Geology*, v. 262, p. 17-28.

Gleason, A.E., Jeanloz, R., and Kunz, M., 2008, Pressure-temperature stability studies of FeOOH



- using X-ray diffraction: *American Mineralogist*, v. 93, p. 1882-1885.
- Gloter, A., Douiri, A., Tence, M. & Colliex, C., 2003, Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy* 96, 385-400, doi:10.1016/s0304-3991(03)00103-7.
- Gonze X, et al., 2009, ABINIT : first-principles approach to material and nanosystem properties *Computer Physics Communications* 180, 2582-2615.
- Gonze X, et al., 2002, First-principles computation of material properties : the ABINIT software project *Computational Materials Science* 25, 478-492.
- Gorman, P.J., Kerrick, D.M., and Connolly, J.A.D., 2006, Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7.
- Graf, D.L., 1961, CRYSTALLOGRAPHIC TABLES FOR THE RHOMBOHEDRAL CARBONATES: *American Mineralogist*, v. 46, p. 1283-1316.
- Grand, S.P., 1987, Tomographic inversion for shear velocity beneath the north-american plate: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, v. 92, p. 14065-14090.
- Green, D.H., and Ringwood, A.E., 1963, MINERAL ASSEMBLAGES IN A MODEL MANTLE COMPOSITION: *Journal of Geophysical Research*, v. 68, p. 937-&.

## H

- Haavik, C., Stolen, S., Fjellvag, H., Hanfland, M. & Hausermann, D., 2000, Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. *Am. Miner.* 85, 514-523.
- Haggerty, S.E., 1986, diamond genesis in a multiply-constrained model: *Nature*, v. 320, p. 34-37.
- Haggerty, S.E., 1999, Earth and planetary sciences - A diamond trilogy: Superplumes, supercontinents, and supernovae: *Science*, v. 285, p. 851-860.
- Hamano, Y., and Ozima, M., 1978, Earth-atmosphere evolution model based on Ar isotopic data, in Pres, J.S.S., ed., *Terrestrial Rare Gases*, p. 155-171.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., and Hausermann, D., 1996, Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan: *High Pressure Research*, v. 14, p. 235-248.
- Hammouda, T., 2003, High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 214, p. 357-368.
- Hart, S.R., and Zindler, A., 1986, In search of a bulk-earth composition: *Chemical Geology*, v. 57, p. 247-267.
- Hayes, J.M., and Waldbauer, J.R., 2006, The carbon cycle and associated redox processes through time: *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, v. 361, p. 931-950.
- Hayman, P.C., Kopylova, M.G., and Kaminsky, F.V., 2005, Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil): *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.

- 149, p. 430-445.
- Heaney, P. J., Vicenzi, E. P., Giannuzzi, L. A. & Livi, K. J. T., 2001, Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials. *Am. Miner.* 86, 1094-1099.
- Hirayama, Y., Fujii, T., and Kurita, K., 1993, The melting relation of the system, iron and carbon at the high-pressure and its bearing on the early-stage of the Earth: *Geophysical Research Letters*, v. 20, p. 2095-2098.
- Hirschmann, M.M., and Dasgupta, R., 2009, The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles: *Chemical Geology*, v. 262, p. 4-16.
- Hitchcock, A. P. & Brion, C. E., 1980, K-Shell excitation spectra of CO, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 18, 1-21. Database of core excitation spectra : <http://unicorn.mcmaster.ca/corex.html>
- Hitchcock, A.P., 2000, AXIs2000 software (ver 2.1n) (open source).
- Hofer, F. & Golob, P., 1987, New examples for near-edge fine-structures in electron-energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* 21, 379-383.
- Hofmann, A.W., 1997, Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism: *Nature*, v. 385, p. 219-229.
- Holland, H.D., 2002, Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 3811-3826.
- Holm, B., Ahuja, R., Belonoshko, A., and Johansson, B., 2000, Theoretical investigation of high pressure phases of carbon dioxide: *Physical Review Letters*, v. 85, p. 1258-1261.
- Holser, W.T., Schidlowski, M., MacKenzie, F.T., and Maynard, J.B., 1988, Geochemical cycles of carbon and sulfur., in C. B. Gregor, R.M.G., F. T. Mackenzie & J. B. Maynard, ed., *Chemical cycles in the evolution of the Earth*: New York, NY: Wiley, p. 105-173.
- Hopkins, M., Harrison, T.M., and Manning, C.E., 2008, Low heat flow inferred from > 4 Gyr zircons suggests Hadean plate boundary interactions: *Nature*, v. 456, p. 493-496.
- Huang, L., Skorodumova, N.V., Belonoshko, A.B., Johansson, B., and Ahuja, R., 2005, Carbon in iron phases under high pressure: *Geophysical Research Letters*, v. 32.

## I

- Inoue, T., Wada, T., Sasaki, R., Yurimoto, H., 2010, Water partitioning in the Earth's mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 183 : 245-251
- Ionov, D.A., Dupuy, C., O'Reilly, S. Y., Kopylova, M.G., Yury, S.G., 1993, Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implication for trace element signature of mantle carbonate metasomatism: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 119, 283-297.
- Iota, V., Yoo, C.S., and Cynn, H., 1999, Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures: *Science*, v. 283, p. 1510-1513.
- Irving, A.J., and Wyllie, P.J., 1975, Subsolvus and melting relationships for calcite, magnesite

and join caco3-mgco3 to 36 kb: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 39, p. 35-53.

Isshiki, M., Irifune, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., Nishibori, E., Takata, M., and Sakata, M., 2004, Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle: *Nature*, v. 427, p. 60-63.

Ito, E., Fukui, H., Katsura, T., Yamazaki, D., Yoshino, T., Alizawa, Y., Kubo, A., Yokoshi, S., Kawabe, K., Zhai, S.M., Shatzkiy, A., Okube, M., Nozawa, A., and Funakoshi, K.I., 2009, Determination of high-pressure phase equilibria of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond anvils: *American Mineralogist*, v. 94, p. 205-209.

## J

Jambon, A., 1994, Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements, in Holloway, M.R.C.a.J.R., ed., *Volatiles in Magmas*: Washington, Mineral. Soc. Am, p. 479 – 517.

Javoy, M., Pineau, F., and Allegre, C.J., 1982, Carbon geodynamic cycle: *Nature*, v. 300, p. 171-173.

Javoy, M., Pineau, F., and Delorme, H., 1986, Carbon and nitrogen isotopes in the mantle: *Chemical Geology*, v. 57, p. 41-62.

Javoy, M., 1995, The integral enstatite chondrite model of the earth: *Geophysical Research Letters*, v. 22, p. 2219-2222.

Javoy, M., 1997, The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophys. Res. Lett.* 24, 177-180.

Jephcoat, A. and Olson, P., 1987, Is the inner core of the Earth pure iron?: *Nature*, 325, 332-335.

## K

Karhu, J.A., and Holland, H.D., 1996, Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen: *Geology*, v. 24, p. 867-870.

Kasting, J.F., 1987, Theoretical constraints on oxygen and carbon-dioxide concentrations in the precambrian atmosphere: *Precambrian Research*, v. 34, p. 205-229.

Katsura, T., Tsuchida, Y., Ito, E., Yagi, T., Utsumi, W., and Akimoto, S., 1991, Stability of magnesite under the lower mantle conditions: *Proceedings of the Japan Academy Series B-Physical and Biological Sciences*, v. 67, p. 57-60.

Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Fruh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P., and Party, A.T.S., 2001, An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N: *Nature*, v. 412, p. 145-149.

Kellogg, L.H., Hager, B.H., and van der Hilst, R.D., 1999, Compositional stratification in the deep mantle: *Science*, v. 283, p. 1881-1884.

Keppler, H., Wiedenbeck, M., and Shcheka, S.S., 2003, Carbon solubility in olivine and the

- mode of carbon storage in the Earth's mantle: *Nature*, v. 424, p. 414-416.
- Kerrick, D.M., and Connolly, J.A.D., 2001, Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 189, p. 19-29.
- Kholodov, V.N., and Butuzova, G.Y., 2008, Siderite formation and evolution of sedimentary iron ore deposition in the Earth's history: *Geology of Ore Deposits*, v. 50, p. 299-319.
- Kobayashi, Y., Kondo, T., Ohtani, E., Hirao, N., Miyajima, N., Yagi, T., Nagase, T., and Kikegawa, T., 2005, Fe-Mg partitioning between (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> post-perovskite, perovskite, and magnesiowustite in the Earth's lower mantle: *Geophysical Research Letters*, v. 32.
- Komiya, T., Hayashi, M., Maruyama, S., and Yurimoto, H., 2002, Intermediate-P/T type archaean metamorphism of the Isua supracrustal belt: Implications for secular change of geothermal gradients at subduction zones and for archaean plate tectonics: *American Journal of Science*, v. 302, p. 806-826.
- Kondo, T., Ohtani, E., Hirao, N., Yagi, T., and Kikegawa, T., 2004, Phase transitions of (Mg,Fe)O at megabar pressures: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 143, p. 201-213.
- Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., and Haskin, L.A., 2006, Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 6201-6222.
- Kushiro, I., Satake, H., and Akimoto, S., 1975, Carbonate-silicate reactions at high-pressures and possible presence of dolomite and magnesite in upper mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 28, p. 116-120.

## L

- Langille, D.B., and Oshea, D.C., 1977, Raman-spectroscopy studies of antiferromagnetic FeCO<sub>3</sub> and related carbonates: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 38, p. 1161-1171.
- Larson, A.C., and Von Dreele, R.B., 1994, General Structure Analysis System (GSAS): Los Alamos National Laboratory Report LAUR, v. 86.
- Lassiter, J.C., and Hauri, E.H., 1998, Osmium-isotope variations in Hawaiian lavas: evidence for recycled oceanic lithosphere in the Hawaiian plume: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 164, p. 483-496.
- Lavina, B., Dera, P., Downs, R.T., Prakapenka, V., Rivers, M., Sutton, S., and Nicol, M., 2009, Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition: *Geophysical Research Letters*, v. 36.
- Lavina, B., Dera, P., Downs, R.T., Yang, W.G., Sinogeikin, S., Meng, Y., Shen, G.Y., and Schiferl, D., 2010, Structure of siderite FeCO<sub>3</sub> to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition: *Physical Review B*, v. 82.
- Lecuyer, C., Simon, L. & Guyot, F., 2000, Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181, 33-40.

- Lin, J. F., et al. (2005), Spin transition of iron in magnesiowüstite in Earth's lower mantle, *Nature*, 436, 377–380.
- Lin, J. F., et al. (2006), Pressure-induced electronic spin transition of iron in magnesiowüstite-(Mg, Fe)O, *Phys. Rev. B*, 73, 113107.
- Litasov, K.D., and Ohtani, E., 2009, Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to the lower mantle depths: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 177, p. 46-58.
- Litasov, K., and Ohtani, E., 2010, The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 295, p. 115-126.
- Louvat, P., and Allegre, C.J., 1997, Present denudation rates on the island of Reunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 3645-3669.
- Luth, R.W., 1993, Diamonds, eclogites, and the oxidation-state of the earth's mantle: *Science*, v. 261, p. 66-68.
- Luth, R.W., 2003, Mantle volatiles—distribution and consequences, in: R.W. Carlson (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 2, 2003, pp. 319–361

## M

- Ma, Y., Chen, C.T., Meigs, G., Randall, K., and Sette, F., 1991, High-resolution K-shell photoabsorption measurements of simple molecules: *Physical Review A*, v. 44, p. 1848-1858.
- Macpherson, C. G., Hilton, D. Hammerschmidt K., 2010, No slab-derived CO<sub>2</sub> in Mariana Trough back-arc basalts: Implications for carbon subduction and for temporary storage of CO<sub>2</sub> beneath slow spreading ridges, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v 11, doi: 10.1029/2010GC003293.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M., 1986, Calibration of the ruby pressure gauge to 800-kbar under quasi-hydrostatic conditions: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, v. 91, p. 4673-4676.
- Mao H. K., Wu Y., Chen L. C., Shu J., Jephcoat A. P., 1990, Static compression of iron to 300 GPa and Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> alloy to 260 GPa : Implication for composition of the core: *J. Geophys. Res.* 95, 21737.
- Mao, H.K., Shen, G.Y., and Hemley, R.J., 1997, Multivariable dependence of Fe-Mg partitioning in the lower mantle: *Science*, v. 278, p. 2098-2100.
- Markgraf, S.A., and Reeder, R.J., 1985, High-temperature structure refinements of calcite and magnesite: *American Mineralogist*, v. 70, p. 590-600.
- Martinez, I., Zhang, J.Z., and Reeder, R.J., 1996, In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature: Evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite: *American Mineralogist*, v. 81, p. 611-624.

- Marty, B., and Jambon, A., 1987, C/HE-3 in volatile fluxes from the solid earth - implications for carbon geodynamics: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 83, p. 16-26.
- Maruyama, S., Liou, J., and Terabayashi, M., 1996, Blueschists and eclogites of the world and their exhumation: *Int. Geol. Rev.*, v. 38, p. 485-594.
- Mattila, A. et al., 2007, Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO<sub>3</sub> studied by x-ray emission spectroscopy. *J. Phys.-Condes. Matter* 19, doi:386206 10.1088/0953-8984/19/38/386206.
- McCammon, C., 2006, Microscopic properties to macroscopic behaviour: The influence of iron electronic state: *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, v. 101, p. 130-144.
- McDonough, W.F., and Sun, S.S., 1995, The composition of the earth: *Chemical Geology*, v. 120, p. 223-253.
- McDonough, W.F., 2003, Compositional model for the Earth's core, in Carlson, R.W., ed., *The Mantle and Core, Treatise on Geochemistry 2*: Oxford, Elsevier-Pergamon, p. 547-568.
- Melezhik, V.A., Fallick, A.E., Medvedev, P.V., and Makarikhin, V.V., 1999, Extreme C-13(carb) enrichment in ca, 2.0 Ga magnesite-stromatolite-dolomite- 'red beds' association in a global context: a case for the world-wide signal enhanced by a local environment: *Earth-Science Reviews*, v. 48, p. 71-120.
- Mezouar, M., Crichton, W.A., Bauchau, S., Thurel, F., Witsch, H., Torrecillas, F., Blattmann, G., Marion, P., Dabin, Y., Chavanne, J., Hignette, O., Morawe, C., and Borel, C., 2005, Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 659-664.
- Miot, J., Benzerara, K., Morin, G., Bernard, S., Beyssac, O., Larquet, E., Ona-Nguema, G., Kappler, A., Guyot, F., 2009, Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria. *Geobiology*, 7, 373-384.
- Molina, J.F., and Poli, S., 2000, Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bearing basalts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 176, p. 295-310.
- Morar, J. F., Himpsel, F. J., Hollinger, G., Hughes, G. & Jordan, J. L., 1985, Observation of a C 1s core exciton in diamond. *Phys. Rev. Lett.* 54, 1960-1963.
- Morard, G., Andrault, D., Guignot, N., Sanloup, C., Mezouar, M., Petitgirard, S., and Fiquet, G., 2008, In situ determination of Fe-Fe<sub>3</sub>S phase diagram and liquid structural properties up to 65 GPa: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 272, p. 620-626.
- Morris, R.V., Ruff, S.W., Gellert, R., Ming, D.W., Arvidson, R.E., Clark, B.C., Golden, D.C., Siebach, K., Klingelhofer, G., Schroder, C., Fleischer, I., Yen, A.S., and Squyres, S.W., 2010, Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover: *Science*, v. 329, p. 421-424.
- Moyen, J.F., Stevens, G., and Kisters, A., 2006, Record of mid-Archaeon subduction from metamorphism in the Barberton terrain, South Africa: *Nature*, v. 442, p. 559-562.



Murakami, M., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y., 2005, Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolitic lowermost mantle: *Geophysical Research Letters*, v. 32.

## N

Nakamura, K., and Kato, Y., 2004, Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO<sub>2</sub> sink in the Early Archean: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 4595-4618.

Newson, H.E., 1995, Composition of the solar system, planets, meteorites and major terrestrial reservoirs: in *Global Earth Physics: a handbook of physical constant*, AGU reference shelf 1, p 159-189 (with Ahrens T.J. ed.).

## O

Oganov, A.R., Glass, C.W., and Ono, S., 2006, High-pressure phases of CaCO<sub>3</sub>: Crystal structure prediction and experiment: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 241, p. 95-103.

Oganov, A.R., Ono, S., Ma, Y.M., Glass, C.W., and Garcia, A., 2008, Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 273, p. 38-47.

Oh, K.D., Morikawa, H., Iwai, S., and Aoki, H., 1973, Crystal-structure of magnesite: *American Mineralogist*, v. 58, p. 1029-1033.

Ohtani, E., 2005, Water in the mantle: *Elements*, v. 1, p. 25-30.

Olijnyk, H., Daufer, H., Jodl, H.J., and Hochheimer, H.D., 1988, effect of pressure and temperature on the raman-spectra of solid CO<sub>2</sub>: *Journal of Chemical Physics*, v. 88, p. 4204-4212.

Olijnyk, H., and Jephcoat, A.P., 1998, Vibrational studies on CO<sub>2</sub> up to 40 GPa by Raman spectroscopy at room temperature: *Physical Review B*, v. 57, p. 879-888.

Oneill, H.S.C., McCammon, C.A., Canil, D., Rubie, D.C., Ross, C.R., and Seifert, F., 1993, Mossbauer-spectroscopy of mantle transition zone phases and determination of minimum Fe<sup>3+</sup> content: *American Mineralogist*, v. 78, p. 456-460.

Oneill, H.S.C., Canil, D., Rubie, D.C., 1998, Oxide-metal equilibria to 25000°C and 25 GPa: implication of core formation of the Earth, *Phys. Earth Planet. Int.* 100, 97-114.

Ono, S., Kikegawa, T., and Ohishi, Y., 2004, High-pressure phase transition of hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 1527-1530.

Ono, S., and Ohishi, Y., 2005, In situ X-ray observation of phase transformation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high pressures and high temperatures: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, p. 1714-1720.

Ono, S., Kikegawa, T., Ohishi, Y., and Tsuchiya, J., 2005a, Post-aragonite phase transformation in CaCO<sub>3</sub> at 40GPa: *American Mineralogist*, v. 90, p. 667-671.

Ono, S., Funakoshi, K., Ohishi, Y., and Takahashi, E., 2005b, In situ x-ray observation of the phase transformation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 17, p. 269-276



- Ono, S., Kikegawa, T., and Ohishi, Y., 2007, High-pressure transition of  $\text{CaCO}_3$ : *American Mineralogist*, v. 92, p. 1246-1249.
- Ono, S., 2008, Experimental constraints on the temperature profile in the lower mantle: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 170, p. 267-273.
- Otting, W., and Zahringer, J., 1967, Total carbon content and primordial rare gases in chondrites: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 31, p. 1949-&.

## P

- Panero, W.R., and Kabbes, J.E., 2008, Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II: *Geophysical Research Letters*, v. 35.
- Paterson, J. H. & Krivanek, O., 1990, L. Elnes of 3d transition metal oxides .2. variation with oxidation-state and crystal-structure. *Ultramicroscopy* 32, 319-325.
- Peacock, S.M., 1996, Thermal and petrologic structure of subduction zones: In: Bebout G.E., Scholl D.W., Kirby S.H. and Platt J.P. (Eds), *Subduction : Top to Bottom*, AGU monograph, Washington D.C., v. 96, p. 195-214.
- Perrillat, J.P., 2005, Evolution pétrologique des lithosphères en subduction: Approche expérimentale in situ des transformations minéralogiques et de leurs cinétiques: Lyon, Université Claude-Bernard-Lyon1.
- Plank, T., and Langmuir, C.H., 1998, The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle: *Chemical Geology*, v. 145, p. 325-394.
- Poli, S., and Schmidt, M.W., 2002, Petrology of subducted slabs: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 30, p. 207-235.
- Poirier, J.P., 1994, Light elements in the Earth's outer core: a critical review: *Phys. Earth Planet. Int.*, 85, 319-337.

## R

- Redfern, S.A.T., Wood B. J., Hendersen, C.M.B., 1993, Static compressibility of magnesite to 20 GPa: implication for  $\text{MgCO}_3$  in the lower mantle: *Geophysical Research Letters*, v. 20 (n.19), pp 2099-2102.
- Ringwood, A.E., 1962a, Model for upper mantle: *Journal of Geophysical Research*, v. 67, p. 857-&.
- Ringwood, A.E., 1962b, A Model for upper mantle .2: *Journal of Geophysical Research*, v. 67, p. 4473-&.
- Ringwood, A.E., 1967, Composition and evolution of the upper mantle, in Union, A.G., ed., *The Earth's crust and the upper mantle*, Volume 13, p. 7-28.
- Ringwood, A.E., and Major, A., 1967, High pressure reconnaissance investigations in system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgO-H}_2\text{O}$ : *Earth and Planetary Science Letters*, v. 2, p. 130-133.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Hibberson, W., and Ware, N., 1992, Origin of kimberlites and

related magmas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 113, p. 521-538.

- Rividi, N., van Zuilen, M., Philippot, P., Menez, B., Godard, G., and Poidatz, E., 2010, Calibration of Carbonate Composition Using Micro-Raman Analysis: Application to Planetary Surface Exploration: *Astrobiology*, v. 10, p. 293-309.
- Rohrbach, A., Ballhaus, C., Golla-Schindler, U., Ulmer, P., Kamenetsky, V.S., and Kuzmin, D.V., 2007, Metal saturation in the upper mantle: *Nature*, v. 449, p. 456-458.
- Ross, N.L., 1997, The equation of state and high-pressure behavior of magnesite: *American Mineralogist*, v. 82, p. 682-688.
- Rost, S., Garnero, E.J., and Williams, Q., 2006, Fine-scale ultralow-velocity zone structure from high-frequency seismic array data: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 111.
- Rozenberg, G.K., Dubrovinsky, L.S., Pasternak, M.P., Naaman, O., Le Bihan, T., and Ahuja, R., 2002, High-pressure structural studies of hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : *Physical Review B*, v. 65.
- Rutt, H.N., and Nicola, J.H., 1974, Raman-spectra of carbonates of calcite structure: *Journal of Physics C-Solid State Physics*, v. 7, p. 4522-4528.

## S

- Sano, Y., and Williams, S.N., 1996, Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries: *Geophysical Research Letters*, v. 23, p. 2749-2752.
- Sansone, F.J., Mottl, M.J., Olson, E.J., Wheat, C.G., and Lilley, M.D., 1998,  $\text{CO}_2$ -depleted fluids from mid-ocean ridge-flank hydrothermal springs: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 62, p. 2247-2252.
- Santillan, J., and Williams, Q., 2004, A high-pressure infrared and X-ray study of  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$ : comparison with  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomite: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 143, p. 291-304.
- Santoro, M., Lin, J., Mao, H., and R.J., H., 2004, In situ high P-T Raman spectroscopy and laser heating of carbon dioxide: *Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 2780-2787.
- Santoro, M., and Gorelli, F.A., 2006, High pressure solid state chemistry of carbon dioxide: *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 918-931.
- Santoro, M., Gorelli, F.A., Bini, R., Ruocco, G., Scandolo, S., and Crichton, W.A., 2006, Amorphous silica-like carbon dioxide: *Nature*, v. 441, p. 857-860.
- Shcheka, S. S., Wiedenbeck, M., Frost, D. J. & Keppler, H., 2006, Carbon solubility in mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 730-742, doi:10.1016/j.epsl.2006.03.036.
- Schidlowski, M., 1987, Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on earth: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 15, p. 47-72.
- Schultz, A., and Elderfield, H., 1997, Controls on the physics and chemistry of seafloor hydrothermal circulation: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 355, p. 387-425.
- Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B., and Loubeyre, P., 2005, Double-sided laser heating system for in situ high pressure-high temperature monochromatic X-ray diffraction at

- the ESRF: High Pressure Research, v. 25, p. 71-83.
- Sekar, M., Sanjay Kumar, N. R., Sahu P. Ch., Chandra Shekar, N. V. and Subramanian, N., 2008, Cryogenic gas loading in a Mao–Bell-type diamond anvil cell for high pressure-high temperature investigations: review of scientific instruments 79, 076103.
- Seto, Y., Hamane, D., Nagai, T., and Fujino, K., 2008, Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 35, p. 223-229.
- Shcheka, S.S., Wiedenbeck, M., Frost, D.J., and Keppler, H., 2006, Carbon solubility in mantle minerals: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 245, p. 730-742.
- Shen, G.Y., Rivers, M.L., Wang, Y.B., and Sutton, S.R., 2001, Laser heated diamond cell system at the Advanced Photon Source for in situ x-ray measurements at high pressure and temperature: *Review of Scientific Instruments*, v. 72, p. 1273-1282.
- Shields, G., and Veizer, J., 2002, Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 3.
- Shim, S.-H., and Duffy, T.S., 2002, Raman spectroscopy of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to 62 GPa: *American Mineralogist*, v. 87, p. 318-326.
- Shirasaka, M., Takahashi, E., Nishihara, Y., Matsukage, K., and Kikegawa, T., 2002, In situ X-ray observation of the reaction dolomite = aragonite plus magnesite at 900-1300 K: *American Mineralogist*, v. 87, p. 922-930.
- Skorodumova, N. V., Belonoshko, A. B., Huang, L., Ahuja, R. & Johansson, B., 2005, Stability of the  $\text{MgCO}_3$  structures under lower mantle conditions. *Am. Miner.* 90, 1008-1011, doi:10.2138/am.2005.1685.
- Sleep, N.H., and Zahnle, K., 2001, Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth: *Journal of Geophysical Research-Planets*, v. 106, p. 1373-1399.
- Smith, D.C., 2005, The RAMANITA (c) method for non-destructive and in situ semi-quantitative chemical analysis of mineral solid-solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts: *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, p. 2299-2314.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., and Nikogosian, I.K., 2000, Recycled oceanic crust observed in ‘ghost plagioclase’ within the source of Mauna Loa lavas: *Nature*, v. 404, p. 986-990.
- Speziale, S., et al. (2005), Iron spin transition in Earth’s mantle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 102, 17,918– 17,922.
- Stacey, F.D., and Davis, P.M., 2004, High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 142, p. 137-184
- Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., and Joswig, W., 2000, Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 140, p. 16-27.
- Stachel, T., Brey, G.P., and Harris, J.W., 2005, Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of deep Earth: *Elements*, v. 1, p. 73-78.
- Stachel, T., Harris, J.W., and Muehlenbachs, K., 2009, Sources of carbon in inclusion bearing

diamonds: *Lithos*, v. 112, p. 625-637.

- Stagno, V., and Frost, D.J., 2010, Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages: *Earth and Planetary Science Letters*.
- Staudacher, T., and Allegre, C.J., 1982, Terrestrial xenology: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 60, p. 389-406.
- Stern, R.J., 2002, Subduction zones: *Reviews of Geophysics*, v. 40.
- Strauss, H., and Moore, T.B., 1992, Abundances and isotopic compositions: carbon and sulfur species in whole rock and kerogen samples., in Scopf, J.W., Klein, C., ed., *The Proterozoic Biosphere*: New York, Cambridge University Press, p. 709-798.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., and Logan, G.A., 1999, Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis: *Nature*, v. 400, p. 554-557.
- Syracuse, E.M., van Keken, P.E., and Abers, G.A., 2010, The Global Range of Subduction Zone Thermal Models: *Phys. Earth Planet. Int.*

## T

- Takafuji, N., Fujino, K., Nagai, T., Seto, Y., and Hamane, D., 2006, Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs at the lower mantle: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 33, p. 651-654.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., and Viljoen, K.S.F., 2007, Methane-related diamond crystallization in the Earth's mantle: Stable isotope evidences from a single diamond-bearing xenolith: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 257, p. 362-371.
- Thomsen, T.B., and Schmidt, M.W., 2008a, The Biotite to Phengite Reaction and Mica-dominated Melting in Fluid Carbonate-saturated Pelites at High Pressures: *Journal of Petrology*, v. 49, p. 1889-1914.
- Thomsen, T.B., and Schmidt, M.W., 2008b, Melting of carbonated pelites at 2.5-5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 267, p. 17-31.
- Torsvik, T.H., Burke, K., Steinberger, B., Webb, S.J., and Ashwal, L.D., 2010, Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary: *Nature*, v. 466, p. Pages: 352-355.
- Trull, T., Nadeau, S., Pineau, F., Polve, M., and Javoy, M., 1993, C-HE systematics in hotspot xenoliths - implications for mantle carbon contents and carbon recycling: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 118, p. 43-64.
- Tschauner, O., Mao, H., and Hemley, R.J., 2001, New transformations of CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures: *Physical Review Letters*, v. 87.

## V

- van Aken, P. A., Liebscher, B. & Styrsa, V. J., 1998, Quantitative determination of iron oxidation

states in minerals using Fe L-2,L-3-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* 25, 323-327.

Van der Hilst, R.D., Widiyantoro, S., and Engdahl, E.R., 1997, Evidence for deep mantle circulation from global tomography: *Nature*, v. 386, p. 578-584.

van der Hilst, R.D., and Karason, H., 1999, Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle: Toward a hybrid convection model: *Science*, v. 283, p. 1885-1888.

## W

Wang, A., Pasteris, J.D., Meyer, H.O.A., and DeleDuboi, M.L., 1996, Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 141, p. 293-306.

Wen, L.X., and Anderson, D.L., 1995, The fate of slabs inferred from seismic tomography and 130 million years of subduction: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 133, p. 185-198.

White, W.B., 1974, The carbonate minerals. , *in* Farmer, V.C., ed., *The Infra-red Spectra of Minerals*. Mineralogical Society Monograph, Volume 4: London, Mineralogical Societ, p. 227-284.

Wilkinson, B.H., and Walker, J.C.G., 1989, Phanerozoic cycling of sedimentary carbonate: *American Journal of Science*, v. 289, p. 525-548.

Williams, Q., and Garnero, E.J., 1996, Seismic evidence for partial melt at the base of Earth's mantle: *Science*, v. 273, p. 1528-1530.

Wood, B.J., 1993, Carbon in the core: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189, 593-609.

Wood, B.J., Pawley, A., and Frost, D.R., 1996, Water and carbon in the Earth's mantle: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 354, p. 1495-1511.

Wood, B.J., 2000, Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 174, p. 341-354.

Wyllie, P.J., 1980, The origin of kimberlite: *Journal of Geophysical Research*, v. 85, p. 6902-6910.

## Y

Yagi, T., Suzuki, T., and Akimoto, S., 1985, Static compression of wustite (Fe<sub>0.98</sub>O) TO 120 GPA: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, v. 90, p. 8784-8788.

Yaxley, G.M., and Brey, G.P., 2004, Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 146, p. 606-619.

Yaxley, G.M., and Green, D.H., 1994, Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime: *Earth and Planetary Science*

Letters, v. 128, p. 313-325.

Yoo, C.S., Iota, V., and Cynn, H., 2001, Nonlinear carbon dioxide at high pressures and temperatures: Physical Review Letters, v. 86, p. 444-447.

## **Z**

Zemann, J., 1981, Crystal-chemistry of carbonates: Zeitschrift Fur Kristallographie, v. 154, p. 235-235.

Zhang, Y.X., and Zindler, A., 1993, Distribution and evolution of carbon and nitrogen in earth: Earth and Planetary Science Letters, v. 117, p. 331-345.

Zou, G.T., Mao, H.K., Bell, P.M., and Virgo, D., 1980, High pressure experiments on the iron oxide wustite(  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ): Year Book Carnegie Inst. Washingto, v. 79, p. 374-376.

Zhou, D; Metzer, RA; Tylicszak,T; Guo J. ; Abrecht, M. ; Coppersmith, S.N; Gilbert, P.U.P.A. (2008) Assignement of polarization-dependent peaks in carbon K-edge spectra from biogenic and geologic aragonite, Journal of physical chemistry B, Volume 112, Issue : 41 ; pages: 13128-13135.





